NEUE POTENTIOMETRISCHE TITRATIONSMETHODEN ZUR BESTIMMUNG VON SCHWERMETALLEN.

Günther RIENÄCKER.

NEUE POTENTIOMETRISCHE TITRATIONSMETHODEN ZUR BESTIMMUNG VON SCHWERMETALLEN.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

im September 1926

von

Günther RIENÄCKER

aus Bremen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

M e i n e n E l t e r n !

Die vorliegende Untersuchung wurde im Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München in der Zeit von April 1925 bis Juli 1926 ausgeführt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die stets bereitwillige Unterstützung durch Rat und Tat bin ich Herrn Privatdozenten Dr.E.ZINTL zu grossem Danke verpflichtet.

Es sei mir ferner gestattet, meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr.O.HÖNIGSCHMID,

in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, für die Förderung, die er mir in jeder Hinsicht zuteil werden liess, sowie den Herren

Geheimrat Professor Dr.R.WILLSTÄTTER

und

Geheimrat Professor Dr.H.WIELAND

für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

INHALT.

Seite.

I. EINLEITENDER TEIL.

1. Neuere Methoden der quantitativen Analyse 1

2. Zur Theorie der potentiometrischen Titration 4

II. PRÄPARATIVER TEIL UND APPARATUR.

3. Herstellung und Aufbewahrung der Maßlösungen 10
   a) Kaliumbromat 10
   b) Titantrichlorid 10
   c) Chromchlorür 12

4. Reagentien und Standardlösungen 15
   a) Kupfersulfat 15
   b) Quecksilberchlorid 16
   c) Thallosulfat 16
   d) Silberlösung 16
   e) Goldlösung 17
   f) Bleiacetat 17

5. Apparatur 18

III. HAUPTTEIL.

6. Reduktionspotential und Titerstellung von Titanchloridlösungen 22

7. Titration des Quecksilbers mit Titantrichlorid 25
   a) Bestimmung des Quecksilbers allein 25
   b) Bestimmung des Quecksilbers bei Gegenwart anderer Metalle 28

8. Titration des Thalliums 31
   a) Potentiometrische Titration des Thalliums mit Bromat 33
   b) Potentiometrische Titration des Thalliums mit Bromat bei Gegenwart anderer Metalle 34

Seite

c) Bestimmung des Thalliums mit Bromat und Methylorange als Indikator 34

b) Potentiometrische Titration von Thallisalz mit Titantrichlorid 35

9. Reduktionspotential und Titerstellung von Chromchlorürlösungen 36

10. Titration des Kupfers mit Chromchlorür 38

a) Bestimmung des Kupfers allein 38
b) Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart anderer Metalle 42

11. Titration des Quecksilbers mit Chromchlorür 44

a) Bestimmung des Quecksilbers allein 45
b) Bestimmung des Quecksilbers bei Gegenwart anderer Metalle 48

12. Titration des Goldes mit Chromchlorür 49

a) Bestimmung des Goldes allein 49
b) Bestimmung des Goldes bei Gegenwart anderer Metalle 52

13. Titration des Silbers mit Chromchlorür 52

a) Bestimmung des Silbers allein 53
b) Bestimmung des Silbers bei Gegenwart anderer Metalle 55

14. Gleichzeitige Bestimmung mehrerer Metalle 57

a) Gleichzeitige Bestimmung von Quecksilber und Wismut mit Titantrichlorid 57
b) Gleichzeitige Bestimmung von Quecksilber und Kupfer mit Chromchlorür 58
c) Gleichzeitige Bestimmung von Gold und Kupfer mit Chromchlorür 60
d) Gleichzeitige Bestimmung von Silber und Kupfer mit Chromchlorür 61
e) Gleichzeitige Bestimmung von Gold, Kupfer und Silber mit Chromchlorür 62

IV. ANHANG.

15. Versuche zur potentiometrischen Titration des Bleis 63

16. Bestimmung des Atomgewichtes des von A.MIETHE und H.STAMMREICH angeblich durch Transmutation aus Quecksilber gewonnenen Goldes 66

I. EINLEITENDER TEIL.

1. Neuere Methoden der quantitativen Analyse.

Die Entwicklung der analytischen Chemie in der letzten Zeit vollzieht sich nach zwei Richtungen. Einerseits ist der Reagentienschatz der klassischen Analyse durch eine grosse Anzahl organischer Verbindungen bereichert worden, von denen nur Nitron, Benzidin, Dimethylglyoxim, α-Benzildioxim, Dicyandiamidin und Cupferron als die wichtigsten genannt seien. Sie ermöglichen es, den Nachweis, die Bestimmung und die Trennung mancher Stoffe in viel einfacherer und genauerer Weise zu bewerkstelligen, als dies bisher möglich war.

Vor allem aber ist der mächtige Antrieb nicht zu verkennen, der die physikalische Chemie seit der Jahrhundertwende auf die analytische Chemie ausgeübt hat. Die Lehre von der chemischen Statik und Kinetik, die Kolloidchemie, die Elektrochemie sowie die physikalischen Messmethoden haben dem Analytiker die Mittel in die Hand gegeben, die früher übliche, mehr empirische Bearbeitungsweise quantitativ-analytischer Probleme in neue Bahnen zu lenken. Allerdings sind damit die Anforderungen gewachsen, die in apparativer Hinsicht an den früher mit den bescheidensten Mitteln arbeitenden Chemiker gestellt werden, aber die Erfolge, die der analytischen Chemie auf ihren neuen Wegen beschieden waren, haben den vermehrten Aufwand gerechtfertigt.

Die Anwendung physikalischer Methoden hat vor allem zwei Richtungen der analytischen Chemie gezeitigt: es entstanden die optischen und die elektrochemischen Analysenverfahren.

Ausgehend von der qualitativen Spektralanalyse BUNSENs und KIRCHHOFFs, führte die Entwicklung der optischen Methoden zur Emissions- und Absorptionsspektroskopie sowohl des sichtbaren als auch des ultravioletten Lichtes; durch die Methode der „letzten Linien" HARTLEYs und de GRAMONTs[1] wurden schliesslich in neuester Zeit auch quantitative Analysenverfahren auf Grund der Emissionsspektren geschaffen.

Zu diesen Methoden tritt die Spektroskopie der kürzesten Lichtwellen, der Röntgenstrahlen, als Methode von ausserordentlicher Wichtigkeit, die ihre augenfälligsten Erfolge bei der Entdeckung des Hafniums durch COSTER und v.HEVESY und der quantitativen Bestimmung des Hafniumgehaltes von Zirkonmineralien zu verzeichnen hatte.

Neben den spektroskopischen haben die refraktometrischen und interferometrischen Messungen eine immer noch wachsende Bedeutung für die Analyse errungen.

Das klassische Verfahren der Elektroanalyse ist die Elektrogravimetrie, die Bestimmung der Metalle durch elektrolytische Abscheidung und Wägung, die zum ersten Male von GIBBS vor 60 Jahren am Beispiel der Kupferbestimmung ausgeführt wurde. Heute werden die elektrogravimetrischen Methoden, vor allem dank der Arbeiten A.CLASSENs und seiner Schüler, in jedem wissenschaftlichen und technischen Laboratorium ausgeführt und übertreffen die chemisch-gravimetrischen häufig an Genauigkeit und Schnelligkeit.

---

1) vgl. Fritz LÖWE, Optische Messungen des Chemikers und Mediziners. Dresden und Leipzig 1925.

In der Fortentwicklung der Elektroanalyse ist vor allem die Anwendung elektrometrischer Messungen, die der Leitfähigkeit und des Potentials, als wichtiger Fortschritt hervorzuheben. Für die Elektrogravimetrie entstand so als neues Verfahren das der Elektrolyse mit begrenztem Kathodenpotential. Die Bestimmung des Wasserstoffexponenten mit Hilfe von Farbstoffindikatoren wurde weitgehend durch die elektrometrische p_H-Bestimmung verdrängt.

Die grösste Bereicherung erfuhren wohl die Methoden der Massanalyse durch die Anwendung der elektrometrischen Messungen zur Endpunktsbestimmung.

Der Endpunkt kann elektrometrisch erkannt werden durch Beobachtung der Leitfähigkeit oder durch Potentialmessung während der Titration. Von diesen beiden Methoden ist besonders die letztere im Stande, in weitem Umfange den Anforderungen zu genügen, die an die moderne Analyse in Bezug auf Genauigkeit gestellt werden müssen.

Die Vorzüge der potentiometrischen gegenüber der klassischen Titrationsmethode können kurz folgendermassen zusammengefasst werden: Die Geschwindigkeit der Titration kann häufig erhöht werden, da das Herannahen des Endpunktes gut beobachtet werden kann; es sind Reaktionen für die Massanalyse verwertbar, bei denen sonst die Erreichung des Äquivalenzpunktes z.B. wegen starker Färbung der Titrationsflüssigkeit oder wegen des Auftretens von Niederschlägen nicht erkannt werden kann; die elektrometrischen Methoden sind weitgehend selektiv, sie werden häufig durch die Gegenwart anderer Bestandteile nicht gestört, so dass oft schwierige und zeitraubende Trennungen überflüssig gemacht werden; endlich ermöglichen sie in manchen

Fällen die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Bestandteile nebeneinander in einer Titration.

Als Nachteil wird noch mitunter empfunden, dass die Methoden die Anwendung einer Apparatur erfordern, jedoch kann man diese mit den Hilfsmitteln des Laboratoriums zusammenstellen; eine einzige zweckmässige Anordnung genügt für die verschiedensten Bestimmungsarten.

Es liegt bis heute schon eine grosse Anzahl guter Methoden zur elektrometrischen Titration von Metallen, Säuren, Oxydations- und Reduktionsmitteln sowie von organischen Körpern vor,[1] jedoch ist dieses neue Gebiet der Massanalyse noch im Ausbau begriffen, und zweifelsohne wird eine weitere Ausarbeitung, besonders mit Hinblick auf die Anforderungen technischer Analyse, wertvolle neue Möglichkeiten ergeben.

In der vorliegenden Abhandlung wird über einige neue Methoden zur Bestimmung von Schwermetallen, und zwar zur Bestimmung von Quecksilber, Thallium, Kupfer, Gold und Silber berichtet werden.

2. Zur Theorie der potentiometrischen Titration.

Es werde mittels einer Indikatorelektrode das Potential der Lösung eines Metallsalzes in Bezug auf eine konstante Vergleichselektrode gemessen. Für den Fall

---

1) vgl. Erich MÜLLER: Die elektrometrische Massanalyse, Dresden und Leipzig 1926.

E.ZINTL: Elektrometrische Massanalyse, in: Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie von STÄHLER-TIEDE-RICHTER II, 2 S.959.

E.ZINTL: Potentiometrische Titrationsmethoden zur Bestimmung von Schwermetallen, Habilitationsschrift München 1925.

J.M.KOLTHOFF: Konduktometrische Titration, Dresden und Leipzig 1923.

der Konzentration c = 1 werde das so gemessene Potential als „Normalpotential" e_0 bezeichnet, dann beträgt nach NERNST für eine beliebige Konzentration c der gemessene Potentialwert e:

$$e = e_0 + \frac{RT}{nF} \ln c .$$

Zunächst sei das Beispiel einer potentiometrischen Fällungstitration diskutiert: Die potentialbestimmende Ionenart wird in diesem Falle im Verlaufe einer Reaktion durch Überführung in eine wenig dissoziierte Verbindung entfernt, beispielsweise möge die Reaktion $Ag^+ + Cl^- = AgCl$ stattfinden. Die Masslösung (KCl) werden in kleinen, gleichen Anteilen zugesetzt, die die Konzentration c der Silberionen um dc vermindern. Jeder Zusatz der Masslösung hat eine Potentialänderung de zur Folge, die von dc nach c nach folgender Gleichung abhängt:

$$de = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{dc}{c} .$$

de ändert sich also proportional der relativen Konzentrationsänderung.

Zu Beginn der Titration wird bei gleichem dc de klein sein, da c gross ist, mit abnehmender Silberionenkonzentration wird de dauernd grössere Werte annehmen. Würde im Äquivalenzpunkte der Wert c = 0 werden, d.h. würden die Silberionen quantitativ aus der Lösung verschwinden, so würde de = ∞ werden; selbstverständlich tritt dieser Fall nicht ein, sondern am Äquivalenzpunkte wird c eine dem Wert des Ionenproduktes der betreffenden Verbindung entsprechende Grösse besitzen. Nach dem Massenwirkungsgesetz wird nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes die Konzentration c weiter abnehmen, dementsprechend

ändert sich auch de weiter, jedoch um geringere Beträge, die mit zunehmender Entfernung vom Äquivalenzpunkte immer kleiner werden.

Der Verlauf einer solchen Reaktion kann in einer Kurve wiedergegeben werden, die die Abhängigkeit der Potentialwerte (auf der Ordinate abgetragen) von der Menge der zugesetzten Masslösung (Abszisse) darstellt. Eine solche Kurve zeigt bei Beginn der Titration einen kleinen Richtungskoeffizienten, der stetig zunimmt, um im Äquivalenzpunkte, dem Wendepunkt der Kurve, seinen grössten Wert anzunehmen und darauf wieder stetig abzunehmen.

Von den potentiometrischen Fällungstitrationen sind die am meisten angewandt, die auf der Fällung der Halogenide des Silbers beruhen.

Im Falle einer Oxydations-Redultionsreaktion, z.B.

$$Fe^{+++} + Ti^{+++} = Fe^{++} + Ti^{++++},$$

hängt die Potentialänderung de nach folgender Gleichung von der Konzentrationsänderung der Ferro- und Ferriionen ab:

$$de = \frac{RT}{nF}\left[\frac{d\,Fe^{+++}}{Fe^{+++}} - \frac{d\,Fe^{++}}{Fe^{++}}\right].$$

Zu Beginn der Titration wird die Indikatorelektrode einen stark positiven Potentialwert zeigen, wie er dem Verhältnis Fe^{+++}/Fe^{++} bei sehr geringen Ferrokonzentrationen entspricht. Die ersten Tropfen der Masslösung bewirken eine nur schwache Abnahme der Konzentration der Ferriionen, aber eine sehr grosse relative Konzentrationszunahme der Ferroionen und dementsprechend auch eine starke Potentialabnahme, die fortgesetzt schwächer wird, da die relative Änderung der Ferrokonzentration immer geringer wird. In der Nähe des Äquivalenzpunktes nimmt hingegen die Konzentration der Ferriionen stark ab, so dass die Potentialänderung wieder grösser wird, um im Äquivalenzpunkte mit

der grössten Änderung den für diesen Punkt charakteristischen Wert von Fe^{+++}/Fe^{++} zu erreichen. Auch hier wird nach Überschreiten dieses Punktes das Potential weiter langsam abnehmen, entsprechend der weiteren Konzentrationsverminderung der Ferriionen und der zunehmenden Konzentration an Ti^{+++}. Bestimmend für das Potential der eingetauchten Elektrode ist ausser dem Elektrodengleichgewicht Fe^{+++}/Fe^{++} auch das Gleichgewicht Ti^{++++}/Ti^{+++}; es muss nach der Reaktionsgleichung

$$Fe^{+++} + Ti^{+++} = Fe^{++} + Ti^{++++}$$

also sein:

$$\epsilon_0^1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Fe^{+++}}{Fe^{++}} = \epsilon_0^2 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ti^{++++}}{Ti^{+++}} .$$

Das Gleichgewicht liegt hier praktisch vollständig auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung, so dass die Ti^{+++}-Ionen erst nach vollendeter Reduktion des Eisens potentialbestimmend werden.

Auf Ionenumladung beruhen die im folgenden neu beschriebenen Methoden zur Titration von Thallium mit Kaliumbromat oder Titantrichlorid und von Kupfer mit Chromchlorür.

Eine weitere Möglichkeit zur potentiometrischen Titration bietet die Ausfällung elementarer Metalle aus der Lösung ihrer Salze durch rasch wirkende Reduktionsmittel. Diese Methoden sind in Parallele mit den elektrogravimetrischen zu setzen, bei denen die Reduktion durch den elektrischen Strom bewirkt wird, und zwar sind sie der Methode der Elektrolyse mit begrenztem Kathodenpotential direkt analog. Das Grenzpotential ist dann gleich dem Umschlagspotential der Titration. Für die massanalytische Anwendung ergeben sich jedoch notwendigerweise Beschränkungen:

Elektrolytische Metallfällungen brauchen nicht mit quantitativer Stromausbeute vor sich zu gehen; für die titrimetrische Reduktion ist es jedoch erforderlich, d.h. das Reduktionsmittel muss ohne Wasserstoffentwicklung das Metall quantitativ fällen. Daher ist diese Methode prinzipiell auf Metalle von geringerer Elektroaffinität als Wasserstoff beschränkt; sie ist aber für die Bestimmung von Schwermetallen gut anwendbar. E.ZINTL und A.RAUCH verwandten sie zum ersten Male zur potentiometrischen Titration von Wismut[1] und von Gold[2] mit Titantrichlorid. In der vorliegenden Arbeit werden analoge Methoden zur Bestimmung von Quecksilber mittels Titantrichlorid bezw. Chromchlorür, von Gold und von Silber mittels Chromchlorür neu angegeben.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass es durch potentiometrische Endpunktsbestimmung möglich ist, in einer Titration mehrere Stoffe nebeneinander zu bestimmen. In dieser Arbeit werden einige neue reduktometrische Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Metalle nebeneinander beschrieben werden.

In salzsaurer, alkalichloridhaltiger Lösung wurde so eine Bestimmung von Kupfer und Quecksilber nebeneinander ausgeführt. Durch das Reduktionsmittel Chromchlorür wird hierbei zuerst das Cuprisalz zum Cuprosalz und dann nach einem Potentialsprung das Mercurisalz zum Metall reduziert. Diese Titration ist möglich, weil die Potentiale der Teilreaktionen $Cu^{++} \longrightarrow Cu^{+}$ und $Hg^{++} \longrightarrow Hg$ unter den angewandten Bedingungen genügend weit auseinander liegen, um das Auftreten eines Wendepunktes der Titra-

---

1) E.ZINTL und A.RAUCH, Z.anorg.Ch. 139, 397 (1924); 146, 291 (1925).

2) E.ZINTL und A.RAUCH, Z.anorg.Ch. 147, 256 (1925).

tionskurve zu ermöglichen, und weil die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung genügend gross ist, d.h. die Reaktion

$$Hg + 2Cu^{++} = Hg^{++} + 2Cu^{+}$$

verläuft bei der Titration genügend rasch; etwa zuerst mit ausgefälltes Quecksilber löst sich im noch vorhandenen Cuprisalz momentan auf unter Bildung einer äquivalenten Menge Cuprosalz.

Es fällt auf, dass nach der Lage der Normalpotentiale

$$Hg^{++} + 2- \longrightarrow Hg : 0{,}86 \text{ Volt}$$
$$Cu^{++} + 1- \longrightarrow Cu^{+}: 0{,}18 \text{ Volt}$$

die angeführten Reaktionen gerade umgekehrt verlaufen müssten, es müsste zuerst das Mercurisalz zum Quecksilber und dann das Cupri- zum Cuprosalz reduziert werden. Unter unseren Bedingungen (in salzsaurer, stark chloridhaltiger Lösung) wird aber das Cuproion so weitgehend komplex gebunden, dass das Potential der Cupri/Cuproelektrode zu viel edleren Werten verschoben wird; andererseits wird aber das Mercuriion in den äusserst wenig dissoziierten Komplex $[HgCl_4]^{--}$ übergeführt, so dass die Mercuri/Mercuroelektrode ein viel negativeres Potential zeigt. Durch Reduktionsmittel wird nun zuerst das Cuprisalz reduziert, dann tritt nach einem Potentialsprung die Reduktion des Mercurisalzes ein.

Es ist ganz allgemein zu sagen, dass aus der Lage der Normalpotentiale in den seltensten Fällen vorausgesagt werden kann, ob eine Nebeneinanderbestimmung möglich ist, da sich diese durch Komplexbildungen häufig entscheidend verschieben, und dass daher die Entscheidung dieser Frage in den meisten Fällen durch Versuche getroffen werden muss.

II. PRÄPARATIVER TEIL UND APPARATUR.

3. Herstellung und Aufbewahrung der Masslösungen.

a) Kaliumbromat.

Reines käufliches Kaliumbromat wurde vier Mal umkristallisiert und bei 130° getrocknet. Das so erhaltene Präparat ist bromidfrei und kann direkt für die Herstellung der Masslösung abgewogen werden. Für 1 Liter 0,1 - n Lösung werden 2,7837 g eingewogen. Die Lösung ist unbegrenzt beständig.

b) Titantrichlorid.

Als Ausgangsmaterial diente die Kahlbaumsche 15 %ige Titantrichloridlösung. Das von dieser Firma hergestellte eisenfreie Präparat kann ohne weiteres verwandt werden. Häufig enthält die Lösung jedoch Eisen in beträchtlichen Mengen, meist mehr als 1 % des Reduktionswertes. Der Eisengehalt kompliziert viele Bestimmungen, und deshalb wurde in einigen Fällen eine Reinigung durch einmalige Kristallisation des Titantrichloridhexahydrats aus der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung[1] vorgenommen. Die Ausbeute an reinem Material ist jedoch schlecht. Wenn mit eisenhaltiger Lösung gearbeitet wird, muss eine entsprechende Korrektur am Titer angebracht werden (siehe weiter unten).

Zur Herstellung einer annähernd 0,1-n Lösung wird die 15%ige Lösung mit ausgekochtem Wasser auf das Zehnfache verdünnt und filtriert. Das Auskochen ist zur Entfernung des gelösten Luftsauerstoffes nötig, der sonst verursacht, dass sich der Wirkungswert der Lösung nur sehr

---

1) Z.anorg.Ch. 19, 306 (1899).

langsam auf einen konstanten Wert einstellt.[1] Um die hydrolytische Abscheidung von Titansäure zu verhindern, muss die Lösung mindestens 3 % freie Salzsäure enthalten. Der Salzsäuregehalt der konzentrierten Lösung wurde roh bestimmt und nötigenfalls beim Verdünnen weitere Säure zugesetzt. Wegen der Oxydierbarkeit der Lösung durch den Luftsauerstoff wird sie in einer Vorratsflasche mit angeschlossener Bürette unter Wasserstoff aufbewahrt (Fig.1).

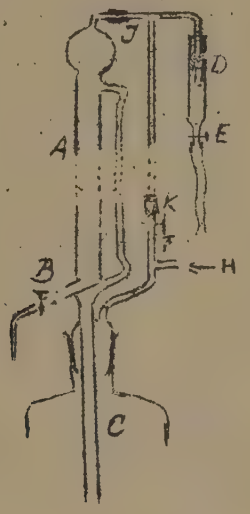


Fig.1.

Die Bürette A wird gefüllt durch Ansaugen der in der Vorratsflasche befindlichen Masslösung durch das Bunsenventil D bei geöffnetem Hahn E und geschlossenen Hähnen F u. B. Die Masslösung steigt dann im Rohr G hoch durch den Druck des bei H über eine mit Chromchlorür gefüllte Waschflasche angeschlossenen Wasserstoffentwicklers und füllt so die Bürette. Hierauf wird E geschlossen und F geöffnet. Bei dieser Anordnung wird vermieden, dass die Masslösung vor dem Eintritt in die Bürette einen gefetteten Hahn passiert

---

1) KNECHT, B.36, 1549 (1903); B.38, 3318 (1905).

und dabei Hahnfett in die Bürette mitnimmt. Zur bequemeren Reinigung wird die Anordnung bei den Gummiverbindungen I u. K auseinandergenommen. Die so aufbewahrte Masslösung weist eine befriedigende Konstanz ihres Wirkungswertes auf, im Verlaufe einer Woche änderte er sich um 0,1 bis 0,2 %. Beispielsweise wurden verbraucht für 10 ccm 0,1-n Wismutchlorid:

nach Tagen	0	1	2	5	8
cc $TiCl_3$	10.11	10.11	10.12	10.12	10.12

Eine raschere Abnahme tritt erst ein, wenn die Masslösung zum grössten Teile verbraucht ist, wenn also die oberen Schichten der Lösung, die mit dem nicht völlig sauerstofffreien Wasserstoff in Berührung standen, in die Bürette gelangen.

c) Chromchlorür.

Zur Herstellung einer etwa 0,1-n Chromchlorürlösung, die von fremden Metallen frei sein sollte, wurde folgendermassen verfahren: Reines, umkristallisiertes Kaliumbichromat wurde mit konz. Salzsäure bis zum Aufhören der Chlorentwicklung gekocht, abgekühlt und mit reinem Zink versetzt. Nach einigen Stunden war vollständige Reduktion eingetreten, kenntlich an der rein blauen Farbe der Lösung. Der Kolben war hierbei durch einen Stopfen verschlossen, der ein Bunsenventil zum Entweichen des Wasserstoffs und ein Heberohr mit Glaswollefilter trug. Die Lösung wurde dann durch den Heber mit Wasserstoff in überschüssige, ausgekochte Natriumacetatlösung gedrückt, die sich in einer grossen Standflasche befand, die nach der Ausfällung des Chromoacetats mit einem Stopfen verschlossen wurde, der seinerseits ein kurzes Rohr mit Glashahn und ein langes,

ebenfalls mit Glashahn verschliessbares Heberrohr trug. In dieser Flasche wurde das Chromoacetat unter Wasserstoff etwa 7 bis 10 Mal mit ausgekochtem Wasser durch Dekantation gewaschen, dann wurde soviel 2 %ige, ausgekochte Salzsäure hinzugegeben, dass der Niederschlag sich nicht ganz löste. Die Lösung war dann ungefähr 0,3 normal. Sie wurde dann unter Wasserstoff in die Vorratsflasche der Bürette übergedrückt, dort mit dem doppelten Volumen ausgekochten Wassers verdünnt und schliesslich noch mit einigen ccm Salzsäure versetzt, um etwa mitgerissenes Chromoacetat zu lösen. Die Anordnung (Flasche mit angeschlossener Bürette), in der die Maßlösung unter Wasserstoff aufbewahrt wird, ist die gleiche, wie die beim Titantrichlorid beschriebene (s.Fig.1).

Es wurde auch eine einfachere, direkte Herstellung von 0,1-n Chromchlorürlösung versucht. Roh abgewogene Mengen von reinem, umkristallisiertem Kalium bichromat wurden in mit Heberrohr und Bunsenventil versehenen Kolben mit Kahlbaumschem Zink I reduziert und die so entstandene Chromchlorürlösung direkt durch ein Glaswollefilter in die Vorratsflasche übergeführt und auf das für annähernd 0,1-n Lösung berechnete Volumen mit ausgekochtem Wasser verdünnt. Diese Lösung unterschied sich jedoch durch ihre mangelhafte Beständigkeit von der über das Acetat hergestellten. Nach TRAUBE, BURMEISTER und STAHN[1] ist die mineralsaure Lösung des Chromchlorürs im reinen Zustande unter Luftabschluss bei Zimmertemperatur beständig; man kann auch eine 12 %ig salzsaure Lösung von Chromosalz längere Zeit zum Sieden erhitzen, ohne dass sie grössere

---

1) Z.anorg.Ch. 147, 50 u. zwar 57 (1925).

Mengen Wasserstoff entwickelt. Die Zersetzung des Chromosalzes in Chromisalz und Wasserstoff wird nach TRAUBE, BURMEISTER und STAHN jedoch durch geringe Spuren von Fremdstoffen, vor allem von Kupfermetall, Gold, Platin usw. ausgelöst, und sie kann sich zu einer heftigen Wasserstoffentwicklung steigern. Die über das Acetat hergestellte Chromchlorürlsng. zeigte keine Anzeichen einer Wasserstoffentwicklung, ihr Wirkungswert weist eine befriedigende Konstanz auf und nimmt im Laufe der Zeit nicht stärker ab, als der einer entsprechend aufbewahrten Titantrichloridlösung:

nach Tagen	0	1	4	6	12	15
cc $CrCl_2$ für 25 cc $CuSO_4$	16,11	16,11	16,12	16,12	16,14	16,14

Diese geringe Abnahme dürfte wie beim Titantrichlorid eher auf den spurenweisen Zutritt von Sauerstoff, der im benützten Wasserstoff enthalten ist, als auf eine Zersetzung zurückzuführen sein. Die Kurve a in Fig.2 zeigt die prozentische Abnahme des Titers dieser Lösung.

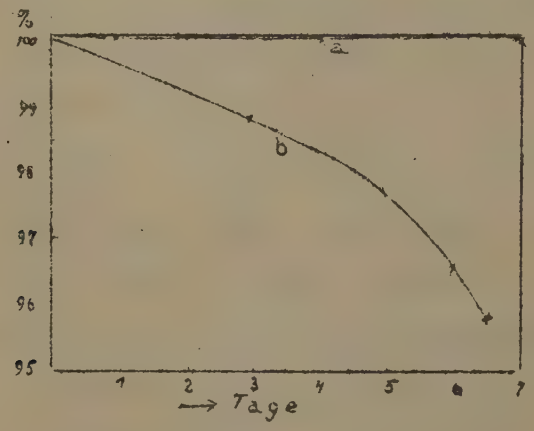


Fig.2.

Die auf dem direkten Wege hergestellte Chromchlorürlösung zeigt jedoch eine sehr viel stärkere Abnahme ihres Titers, die schon im Verlaufe eines Tages deutlich zu

bemerken ist.

nach Tagen	0	3	5	6	6½
cc $CrCl_2$ für 25 cc $CuSO_4$	17,44	17,66	17,87	18,06	18,21

Die Kurve b in Fig.2 lässt die ungleich geringere Beständigkeit dieser Lösung im Vergleich mit der reinen deutlich erkennen. Hier sind sehr wahrscheinlich Spuren schädlicher Fremdmetalle, die dem Zink entstammen, in der Lösung enthalten und bewirken ihre Zersetzung. Es empfiehlt sich daher, die Darstellung über das Acetat vorzunehmen.

4. Reagentien und Standardlösungen.

Die verwandten Reagentien waren ausnahmslos mit besonderer Sorgfalt auf die Abwesenheit von Verunreinigungen, die bei der Titration stören konnten, insbesondere von Eisen, untersucht. So wurde nur destillierte Salzsäure und destilliertes Ammoniak verwandt. Die Standardlösungen wurden wie folgt dargestellt:

a) Kupfersulfat. Die Lösung von käuflichem Kupfersulfat wurde mit einigen Tropfen Perhydrol und etwas dest. Ammoniak versetzt, wodurch Kupferhydroxyd und das vorhandene Eisen als Ferrihydroxyd ausfielen. Das angesäuerte Filtrat wurde zur Kristallisation eingeengt und aus der schwefelsauren Lösung der Kristalle das Kupfer bei 2 Volt Badspannung elektrolytisch auf Platin abgeschieden. Man löste dann das Metall in dest. Salpetersäure und führte wiederum in das Sulfat über durch Abrauchen mit dest. Schwefelsäure in einem grossen Platintopf. Das Salz wurde nochmals umkristallisiert und eine roh abgewogene Menge zu 5 Litern gelöst. Die ganauere Titerstellung erfolgte elektrolytisch

nach der bewährten Methode von FÖRSTER[1], je 50 ccm der Lösung ergaben

0,2987, 0,2988, 0,2989 g Cu.

b) Quecksilberchlorid. Reines Mercurichlorid, das zur Atomgewichtsbestimmung gedient hatte, wurde im trockenen Chlorstrom in einem Quarzrohr entsprechend den Angaben von HÖNIGSCHMID, BIRKENBACH und STEINHEIL[2] nochmals sublimiert und das Chlor nach dem Erkalten durch ½-stündiges Durchleiten von trockener Luft verdrängt. Das Sublimat war rein weiss und in Wasser klar und rückstandslos löslich. Abgewogene Mengen wurden zum Liter gelöst.

c) Thallosulfat. Technisches Thalliummetall wurde in mässig konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die verdünnte Lösung wurde vom Bleisulfat abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff von Arsen, Kupfer, Blei usw. befreit und zur Kristallisation eingedampft. Nach weiterer zweimaliger Kristallisation aus Wasser trocknete man das Sulfat bei 150° bis zur Gewichtskonstanz und löste eine abgewogene Menge zum Liter.

d) Silberlösung. Zur Herstellung der Silberlösung wurde von reinstem Silber ausgegangen, das wie folgt dargestellt worden war:

Reines Feinsilber der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt wurde in reiner Salpetersäure gelöst, das entstandene Silbernitrat einige Male unter Anwendung einer Platintrichterzentrifuge umkristallisiert und mit Ammoniumformiat wieder zu Metall reduziert. Dieses wurde vor dem Gebläse auf Kalkunterlage zu grösseren Stücken zusammengeschmolzen und der Elektrolyse unterworfen. Aus

---

1) B. 39, 3029 (1906).

2) B. 56, 1213 (1923).

den kathodisch abgeschiedenen Silberkristallen wurden nach dem Auswaschen im Wasserstoffstrom im Schiffchen aus reinstem Kalk Reguli verschiedener Grösse erschmolzen. Die mit verdünnter Salpetersäure angeätzten, gewaschenen und getrockneten Reguli dienten zur Einwage. Sie wurden dann im Kjeldahlkolben in heisser, konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung verdünnt, das ausgeschiedene Sulfat durch einen geringen Überschuss von reinem, dest. Ammoniak gelöst und im Messkolben zum Liter aufgefüllt.

e) Goldlösung. Reinstes Goldblech von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, das nach Angaben der Hersteller in einer Probe von 50 g keine analytisch nachweisbaren Verunreinigungen enthielt, diente zur Herstellung einer Goldlösung bekannten Gehaltes. Abgeschnittene Stücke wurden zur Entfernung oberflächlich anhaftenden Eisens mit heisser Salzsäure behandelt, dann mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Das gewogene Metall wurde in Salzsäure unter Zusatz von möglichst wenig Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Entfernung der Salpetersäure 6 bis 10 mal mit Salzsäure zur Trockene eingedampft, wobei geringe Mengen wieder ausgeschiedenen Goldes durch Behandeln mit chlorhaltiger Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden konnten. Dann wurde im Messkolben zum Liter aufgefüllt.

f) Bleiacetat. Eine nitratfreie, reine Bleilösung wurde folgendermassen hergestellt: Reines Bleinitrat wurde zwecks weiterer Reinigung 2 mal aus konzentrierter heisser Lösung mit Salpetersäure gefällt. Nach HÖNIGSCHMID und HOROVITZ[1] wird hier-

---

1) Monatsh.f.Ch.36, 355 u.zwar 365 (1915).

durch eine sehr weitgehende Abtrennung der Verunreinigungen erzielt. Das gefällte Bleinitrat wurde in der Trichterzentrifuge von anhaftender Mutterlauge befreit und zur Überführung in das Acetat einmal mit Ammoniak und zweimal mit dest. Ammoniumcarbonat gefällt; die Fällung wurde jedesmal in reinem Eisessig wieder gelöst. Nach der dritten Fällung wurde mit Diphenylamin keine Nitratreaktion mehr erhalten. Eine roh abgewogene Menge wurde zum Liter gelöst. Die Einstellung erfolgte durch elektrogravimetrische Bleibestimmung als Bleidioxyd bezw. Bleioxyd. Je 50 ccm der Lösung ergaben

0,69765 g PbO_2, entsprechend 0,6024 g Pb
0,64905 g PbO , " 0,6025 g Pb
0,64865 g PbO , " 0,6022 g Pb.

5. Apparatur.

Die Titration erfolgt in einem Becherglas, das auf einer elektrischen Heizplatte H steht und durch eine vierfach durchbohrte Gummikappe[1] verschlossen ist (Fig.3). Durch die zentrale Bohrung geht ein als Rührerführung und Gasauslass dienender Glasrohr F. Der Rührer wird durch einen kurzen Gummischlauch mit

---

1) Käuflich als „Flaschenkappe". Die Kappe wird auf einer glatten Holzunterlage etwas gedehnt und mit einem engen, scharfen Korkbohrer einmal zentrisch und dreimal am Rande in Abständen von 90° durchbohrt. Mit einer Kappe konnten etwa 100 Titrationen in heisser Lösung ausgeführt werden. Vor der Verwendung muss die Kappe mit verdünnter Salzsäure ausgekocht werden, damit sie an die heisse Titrationslösung nichts mehr abgibt. Bei den Titrationen mit dem weniger luftempfindlichen Titantrichlorid wurde zum Abschluss der Luft ein gut passendes, entsprechend durchbohrtes Quarzuhrglas verwandt.

der Achse des Motors M gekuppelt. Durch die drei exzentrischen Bohrungen werden die Bürettenspitze, der Heber der Normalelektrode N und ein T-Stück T eingeführt, das als Einleitungsrohr für Kohlendioxyd oder Stickstoff und gleichzeitig als Träger der Indikatorelektrode I dient. Letzteres besteht

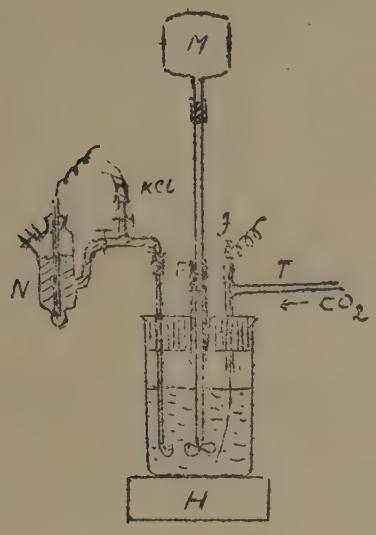


Fig.3.

aus einem glatten Platindraht, der oben in ein kurzes Glasrohr eingeschmolzen und mit einer Klemmschraube verlötet ist. Sofern bei den einzelnen Bestimmungen nichts anderes angegeben ist, wird der Draht vor jeder Bestimmung in heisser Chromschwefelsäure gebadet, abgespült und in der Flamme ausgeglüht. Bei Titrationen, in deren Verlauf elementare Metalle abgeschieden werden, lässt man den Draht über die Rührerflügel schleifen, da sich die Metalle sonst auf ihm absetzen und zu Potentialschwankungen Veranlassung geben.

Die Normalelektrode ist eine mit gesättigter Chlorkaliumlösung und festem Chlorkalium beschickte Kalomelzelle N. Nach MICHAELIS[1] beträgt ihr Potential bei 20° gegen die Wasserstoffelektrode 249 Millivolt, und hieraus berechnet sich der Unterschied gegen die Normalelektrode zu 35 Millivolt, wenn man das Potential der letzteren mit 284 Millivolt gegen die Wasserstoffelektrode in Rechnung setzt. H.A.FALES und W.A.MUDGE[2] bestimmten die Differenz der „gesättigten" und der Normalkalomelelektrode direkt zu 42 Millivolt. Nimmt man rund 40 Millivolt an, so müssen alle im folgenden gegebenen Potentialwerte zur Reduktion auf die Normalkalomelelektrode um 40 Millivolt verringert, zur Reduktion auf die Wasserstoffelektrode um 244 Millivolt vermehrt werden.

Das Heberende der Vergleichselektrode ist kapillar ausgezogen und nach oben umgebogen. Hierdurch wird verhindert, dass die im Heber befindliche, schwere Chlorkaliumlösung ausfliesst und dass andererseits etwas von der zu untersuchenden Lösung in den Heber eindringt und der Titration entgeht. Ein seitlich angesetzter Hahn, der durch einen Schlauch mit einer Vorratsflasche für gesättigte Chlorkaliumlösung in Verbindung steht, ermöglicht ein bequemes Ausspülen der Heberkapillare nach der Titration. Die Schliffe und Hähne der Kalomelzelle werden aussen gut mit reiner Vaseline geschmiert, um das lästige Auskristallisieren des Chlorkaliums hintanzuhalten.

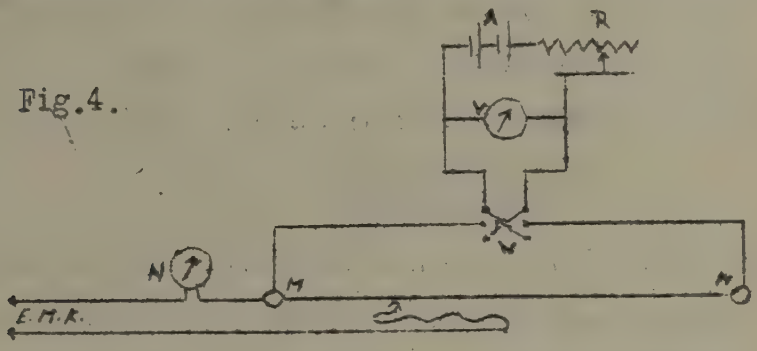
---

1) „Die Wasserstoffionenkonzentration", Berlin 1914, S.150.
2) J.Am.Ch.Soc. 42, 2434 (1920).

Zur Abhaltung der Luft aus dem Titrationsgefäss wird durch das T-Stück Kohlensäure bezw. Stickstoff eingeleitet. Das Gas wird einer Bombe entnommen und zur Entfernung von Spuren von Sauerstoff durch drei mit Chromchlorür gefüllte Waschflaschen geleitet. Das Chromchlorür wird in den Waschflaschen selbst aus Bichromat, Zink und Salzsäure hergestellt.

Die Beobachtung des Potentials der Titrationskette erfolgt durch Kompensation nach der bekannten Poggendorff'schen Methode. An den einfachen Messdraht MM (Fig.4) wird mittels der Akkumulatoren A

Fig.4.



die Spannung von 2 Volt gelegt. Das Präzisionsvoltmeter V und der Widerstand R dienen zur Beobachtung bezw. Regulierung dieser Spannung. Die Wippe W ermöglicht ein Umkehren der Stromrichtung beim Wechsel des Vorzeichens der EMK. Als Null-Instrument N ist ein empfindliches Zeigergalvanometer von Hartmann & Braun mit einer doppelseitigen Skala von je 30 Teilstrichen und einer Empfindlichkeit von $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro Skalenteil verwandt worden.

Andere Kompensationseinrichtungen sind zu unübersichtlich und zu zeitraubend für Titrationszwecke, insbesondere ist das Kapillarelektrometer ganz ungeeignet für rasche Bestimmungen.

III. HAUPTTEIL.

6. Reduktionspotential und Titerstellung von Titantrichloridlösungen.

Für die Verwendung von Titantrichlorid in der reduktometrischen Massanalyse ist es von grosser Wichtigkeit, dass sein Reduktionspotential sich mit der Acidität ändert, und zwar vergrössert es sich mit zunehmendem p_H stark.[1] Orientierende Bestimmungen für Titrationszwecke von ZINTL und RAUCH ergaben folgendes:

5 %iger Salzsäure	:	- 50 Millivolt
0,4 %ige "	:	-150 "
Acetatpuffer (p_H = 5):		-510 "
5 %iges tartrathaltiges Ammoniak	:	-900 "

Der Grund für diese Abhängigkeit liegt offenbar in der verschiedenen Hydrolyse der Salze des drei- und vierwertigen Titans. Die Salze des vierwertigen Titans sind weit stärker hydrolysiert als die des dreiwertigen, eine Abnahme der Acidität vermindert also die Konzentration der freien Ionen des vierwertigen Titans prozentisch weit mehr als dies beim Ti^{+++} der Fall ist; die Folge ist ein Anwachsen des Reduktionspotentials. Diese Abstufungsmöglichkeit der Reduktionswirkung ist von grosser praktischer Wichtigkeit, beispielsweise lässt sich Mercurisalz in essigsaurer Lösung titrieren, denn es wird hier quantitativ und schnell zu Quecksilber reduziert; in salzsaurer Lösung hingegen verläuft die Reduktion nur langsam und unvollkommen.

---

1) B.DIETHELM u. F.FÖRSTER, Z.phys.Ch.62, 138 (1908); I.M.KOLTHOFF, Rec.tr.ch.43, 769 (1924); E.ZINTL u. A.RAUCH, Z.anorg.Ch.139, 397 u.zwar 402 (1924).

Die Einstellung der Titanlösung erfolgt nach E.ZINTL und A.RAUCH[1] auf potentiometrischem Wege gegen eine gemessene Menge der Kupferstandardlösung. Die Titration wird in 5 %iger Salzsäure ausgeführt, die Entfernung des gelösten Luftsauerstoffes geschieht durch Versetzen der heissen Lösung mit einigen ccm Titan, das entstandene Cuprosalz verbraucht dann den gelösten Sauerstoff. Hierauf wird mit einem geringen Überschuss von Kaliumbromat wieder oxydiert und dann mit Titantrichlorid titriert. Bei der Titration tritt ein Wendepunkt in der Titrationskurve (Fig.5) bei 600 Millivolt nach Entfernung des überschüssigen Bromats und ein zweiter bei 60 Millivolt nach Entfernung des Cuprisalzes auf.

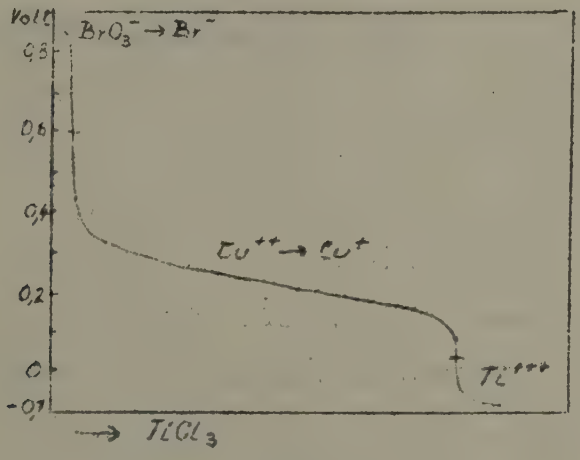


Fig.5.

Die zwischen diesen beiden Wendepunkten verbrauchte Maßlösung (v_2) entspricht der zur Reduktion des angewandten Kupfersalzes (v_1) benötigten Menge. Der

---

1) E.ZINTL u. A.RAUCH, Z.anorg.Ch.139, 403 (1924); 146, 281 (1925); 152, 35 (1926).

Titer berechnet sich dann nach

$$N\,(Ti) = \frac{v_1 \cdot N(Cu)}{v_2}$$

Im Falle einer mit Eisen verunreinigten Titanlösung muss der Eisengehalt unter Umständen berücksichtigt werden, wie dies weiter unten bei der Titration von Quecksilber neben Eisen mit Titantrichlorid beschrieben wird.

Der durch die Titerstellung gegen Kupfer gefundene Wirkungswert ist bestätigt worden bei der Titration von Eisen, Gold, Quecksilber und Thallium. Die Einstellungstitrationen lassen sich schnell und sicher ausführen, die Resultate dieser sehr häufig ausgeführten Bestimmungen differierten in der Regel um höchstens 0,1 %. Wenn trotzdem J.M.KOLTHOFF, O.TOMICEK und C.ROBINSON[1] bei Nachprüfung dieser Methode stärker schwankende und zu hohe Werte erhielten, so ist dies vielleicht durch einen Sauerstoffgehalt entweder der Titrationsflüssigkeit oder der von ihnen verwandten Kohlensäure zu erklären, die mit Titantrichloridlösung gewaschen wurde. Diese Maßnahme ist völlig ungenügend, da man durch eine solche Lösung stundenlang reinen Sauerstoff leiten kann, ehe sie entfärbt wird. Eine Titantrichlorid-Citratmischung ist wahrscheinlich zur Sauerstoffabsorption besser geeignet. Auf diese Fehlerquelle weist auch die Tatsache hin, dass KOLTHOFF, TOMICEK und ROBINSON bei Gegenwart von Rhodanid kleinere und dem Titer entsprechende Werte erhielten, denn infolge der Schwerlöslichkeit des Cuprorhodanides wird das gebildete Cuprosalz der Wirkung des Sauerstoffs entzogen.

Alle Titrationen mit Titantrichlorid werden durch Anwesenheit von Nitrat gestört.

---

1) Z.anorg.Ch.150, 157 (1926).

7. Titration des Quecksilbers mit Titantrichlorid.

Die elektrometrische Titration von Mercurisalz mit Ammoniumrhodanid wurde von Robert MÜLLER und O.BENDA[1] ausgeführt und ergibt für die Bestimmung von Quecksilber allein in halogenidfreien Lösungen gute Resultate. Bei Gegenwart anderer Schwermetalle mit unlöslichen Rhodaniden wird diese Methode aber versagen.

Die Reduktion der Mercurisalze zu Metall durch Titantrichlorid oder Chromchlorür lässt sich zur potentiometrischen Titration gut verwenden und erlaubt eine Bestimmung auch bei Gegenwart vieler anderer Metalle.

a) Bestimmung des Quecksilbers allein. In salzsaurer Lösung wird Mercurisalz von Titantrichlorid nur äusserst langsam und unvollständig reduziert. In heisser essigsaurer Lösung wird sofort Kalomel gefällt, das dann langsam weiter reduziert wird zu metallischem Quecksilber. Die vollendete Reduktion zu Mercurochlorid ist nicht als Endpunkt brauchbar. Die quantitative Reduktion zu Metall wird zwar durch einen Potentialsprung angezeigt, jedoch reagiert das Mercurochlorid infolge seiner geringen Löslichkeit besonders gegen das Ende der Titration nur sehr langsam mit Titantrichlorid. In stärker ammonchloridhaltigen Lösungen ist dagegen das Mercurii-on weitergehend maskiert, die Titrationskurve dementsprechend zu unedleren Potentialwerten verschoben, und auf Zusatz des Reduktionsmittels fällt sofort metallisches

---

1) Z.anorg.Ch.134, 102 (1924).

Quecksilber ohne Bildung von Kalomel. Umgekehrt löst sich ja Kalomel in Ammonchlorid unter Abscheidung von Quecksilber, weil das Disproportionierungsgleichgewicht

$$2\,Hg^{+} \rightleftarrows Hg^{++} + Hg$$

durch die Komplexbildung des Hg^{++} zu $[HgCl_4]^{--}$ weitgehend nach rechts verschoben wird. Eine Ausscheidung von Titansäure infolge Hydrolyse wird durch Weinsäurezusatz hintangehalten, die Luft aus dem Titrationsgefäss durch Kohlendioxyd verdrängt und der in der Quecksilberlösung enthaltene Luftsauerstoff durch Auskochen entfernt. Solche Titrationen ergeben indes noch schwankende Resultate, die um einige Prozente zu hoch sind. 10 ccm einer Sublimatlösung verbrauchten z.B. 8,54 ; 8,38 ; 8,48 ; 8,37 ccm Titantrichlorid, während die Theorie 8.18 ccm erforderte. Es zeigte sich nun, dass ein kleiner Überschuss von Titantrichlorid mit messbarer Geschwindigkeit aus der Lösung verschwand, wie aus dem Ansteigen des Potentials bei längerem Warten zu erkennen war. Zudem erfolgt die Reduktion des Quecksilbersalzes nicht ganz momentan, so dass das Titantrichlorid wahrscheinlich auch schon während der Titration durch die unbekannte Nebenreaktion verbraucht wird und infolgedessen zu hohe Resultate erhalten werden. Dieser Mißstand kann durch Zusatz eines Überträgers beseitigt werden, der das überschüssige Titantrichlorid sofort abfängt und dann momentan die äquivalente Menge Quecksilber fällt. Als solcher ist Wismutchlorid in einer Konzentration von etwa 0,005/n vorzüglich geeignet. An der Einfallsstelle der Tropfen scheidet die Maßlösung neben Quecksilber zunächst auch schwarzes metallisches Wismut aus, das sich beim Umrühren sofort wieder löst unter Fällung von Quecksilber. Die Einstel-

lung der Potentiale geht unter diesen Umständen praktisch momentan vor sich, und die Titration kann deshalb sehr rasch ausgeführt werden. Sobald alles Quecksilber ausgeschieden ist, tritt ein Potentialsprung auf, und die Fällung des Wismuts beginnt.

Es wurde folgendermassen verfahren: Abgemessene Mengen der Quecksilberchloridlösung wurden mit 2 g Weinsäure, 3 bis 10 g Ammonacetat (je nach der vorhandenen Säuremenge), 15 g Ammoniumchlorid und 5 bis 10 ccm einer etwa 0,1/n Wismutchloridlösung versetzt, auf 200 ccm verdünnt und zur Entfernung des Luftsauerstoffes unter Kohlendioxyd etwa 5 Min. ausgekocht.

Der Endpunkt ist durch einen gut ausgeprägten Potentialsprung markiert mit einem Umschlagspotential von etwa -80 Millivolt gegen die Kalomelelektrode mit gesättigter Chlorkaliumlösung. Der Potentialverlauf während der Titration ist in Fig.6 wiedergegeben. Die folgende Tabelle zeigt ein Beispiel einer Bestimmung.

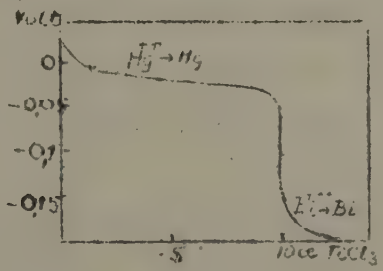


Fig.6.

ccm	mm	Δ mm
11.38	- 23	
11.40	- 27	4
11.42	- 30	3
11.44	- 50	20 Endpunkt: 11.43 ccm
11.47	- 55	5
11.49	- 58	3

Der Verbrauch an Titantrichlorid entspricht innerhalb maßanalytischer Fehlergrenzen der Theorie:

ccm 0,1-n $HgCl_2$	ccm $TiCl_3$	
	gef.	ber.
10	8.62	8.63
10	8.61	8.62
20	17.25	17.26
20	17.26	17.26
5	4.48	4.46
10	8.92	8.93
10	8.93	8.93
10	9.16	9.14
10	9.14	9.14
10	9.15	9.14
10	9.14	9.14
20	18.30	18.28

Es empfiehlt sich, den als Indikatorelektrode dienenden Platindraht nach jeder Titration mit Salpetersäure vom Quecksilber zu befreien, dann durch ganz feines Schmirgelpapier zu ziehen und nach dem Abspülen in der Flamme auszuglühen, weil er sonst nach einigen Bestimmungen nicht mehr gut anspricht.

b) Bestimmung des Quecksilbers bei Gegenwart anderer Metalle. Die beschriebene Methode ist ohne weiteres anwendbar bei Gegenwart von dreiwertigem Arsen und Antimon, vierwertigem Zinn, Blei, Cadmium und selbstverständlich auch von Wismut.

As(V) und Sb(V) werden vom metallischem Quecksilber bei der Titration zum Teil reduziert und geben zu einem erheblichen Mehrverbrauch Anlass. Bei Gegenwart von Arsenat wurden so 10.08 und 10.01 ccm Titan verbraucht und bei Gegenwart von Stibiat 9,44 ccm, während die Theorie 9.01 ccm forderte.

0,1003 g Hg, 0,06 g Bi und	ccm $TiCl_3$ für Hg gef.	ber.
0.05 g As(III)	8.99	9.01
0.05 g As(III)	9.02	9.01
0.09 g Sb(III)	8.99	9.01
0.09 g Sb(III)	9.00	9.01
0.1 g Pb	8.95	8.93
0.2 g Pb	8.93	8.93
0.05 g Sn(IV)	9.01	9.01
0.05 g Sn(IV)	9.02	9.01
0.1 g Sn(IV)	9.00	9.01
0.1 g Sn(IV), 0,15 g Pb	9.00	9.01
0.2 g Cd	9.00	9.01

Bei Gegenwart von Cuprisalz lässt sich nur die Summe von Kupfer und Quecksilber bestimmen; führt man eine zweite Bestimmung in salzsaurer Lösung nach dem früher angegebenen Verfahren[1] aus, so lassen sich auf diesem Wege beide Metalle nebeneinander ermitteln. In essigsaurer Lösung wird durch Zusatz von Rhodanid die Reduktionskurve des Kupfers infolge der Schwerlöslichkeit des Cuprorhodanids zu edleren, die des Quecksilbers infolge der stärker komplexen Bindung des Mercurisalzes zu unedleren Potentialwerten verschoben. Unter diesen Umständen tritt ein sehr ausgeprägter Potentialsprung nach vollendeter Reduktion des Kupfers zu Cuprosalz und beginnender Quecksilberfällung auf, während der Sprung am Endpunkt der Quecksilbertitration gegenüber der rhodanidfreien Lösung stark verkleinert ist. Man erhält jedoch auf diese Weise sowohl für Kupfer wie auch für Quecksilber nur stark schwankende und sehr ungenaue Werte. (Gef. 11.48 - 11.42 - 11.53 - 11.22 - 11.44 - 11.54 - 11.47 ccm, ber. 11.43 ccm).

Ferrisalz in grösseren Mengen darf bei der Quecksilberbestimmung nicht zugegen sein, weil es gleich-

---

1) E.ZINTL u. A.RAUCH, Z.anorg.Ch.146, 281 (1925).

zeitig mit dem Quecksilber zu Ferrosalz reduziert wird. Die Bestimmung des Quecksilbers in Gegenwart beliebiger Mengen von Kupfer und Eisen ist jedoch mit Chromchlorür in salzsaurer Lösung möglich, vgl. weiter unten. In Gegenwart kleiner Eisenmengen lässt sich die Bestimmung mit Titantrichlorid durchführen, wenn man das Ferrisalz durch Zusatz von Natriumpyrophosphat maskiert.

In 200 ccm Lösung			ccm $TiCl_3$ für Hg	
			gef.	ber.
1 g $Na_4P_2O_7$,	0,2006 g Hg	0,003g Fe	20,21	20,20
"	0,2006 g Hg	0,003g Fe	20,24	20,25
"	0,1003 g Hg	0,003g Fe	9,12	9,14

Mengen von 0,006 g Eisen in 200 ccm störten bereits die Bestimmung, weil die Reduktion des Ferripyrophosphatkomplexes bei umso edleren Potentialen beginnt, je grösser seine Konzentration ist und deshalb die Reduktionskurven von Quecksilber und Eisen schliesslich ohne Wendepunkt ineinander übergehen.

Für die Verwendung unreiner, eisenhaltiger Titantrichloridlösung ergibt sich darauf folgendes: In pyrophosphatfreier Lösung wirkt das in der Maßlösung enthaltene Ferrosalz nicht reduzierend auf das Mercurisalz, wohl aber in Gegenwart von Pyrophosphat. Die Einstellung einer solchen Maßlösung gegen Kupfer nach dem angegebenen Verfahren ist so vorzunehmen: v ccm der Kupferstandardlösung werden in heisser salzsaurer Lösung mit einigen (v_0) ccm Titantrichlorid zur Entfernung des Luftsauerstoffs versetzt, mit einem kleinen Überschuss von Bromat wieder oxydiert und dann mit Titantrichlorid titriert (v_1 ccm). Man oxydiert dann nochmals mit Bromat und titriert ein zweites Mal (v_2 ccm $TiCl_3$). Die in v_1 ccm der Maßlösung enthaltene Eisenmenge entspricht dann $v_2 - v_1$ ccm der

gleichen Lösung. Da bereits beim Entfernen des Luftsauerstoffes mit v_o ccm $TiCl_3$ etwas Eisen eingeführt wurde, so ergibt sich die Normalität der Titanlösung aus der Beziehung:

$$v \cdot N(Cu) = \left[v_1 + \frac{v_o}{v_1} (v_2 - v_1) \right] \cdot N(Ti).$$

Wirkt dagegen nicht nur das Titantrichlorid, sondern auch das Ferrosalz der Maßlösung reduzierend, so berechnet sich ihre Gesamtnormalität zu:

$$N(Ti,Fe) = \frac{v_2}{v_1} \cdot N(Ti).$$

Für je 20 ccm einer $HgCl_2$-Lösung wurden folgende Volumina einer stark eisenhaltiger Titantrichloridlösung verbraucht:

ohne Pyrophosphat		mit Pyrophosphat	
gef.	ber.mit N(Ti)	gef.	ber.mit N(Ti,Fe)
20.25	20.25	19.84	19.82

8. Titration des Thalliums.

Die bisher bekannten Methoden zur maßanalytischen Bestimmung des Thalliums sind zum Teil ziemlich umständlich, zum Teil mit erheblichen Fehlerquellen behaftet. Die Fällung als Thallochromat und jodometrische Bestimmung des Chromatüberschusses[1], ferner die Fällung als Thallihydroxyd mit Ferricyanid und Titration des entstandenen Ferrocyanids mit Permanganat[2] erfordern eine Filtration; ausserdem sind Korrekturen notwendig für die Löslichkeit des Thallo-

---

1) BROWNING u. HUTCHIRS, Z.anorg.Ch. 22, 380 (1899).
RUPP, ibid. 33, 156 (1903).
CUTTICA u. CANNERI, Gazz. 51 I, 169 (1921).

2) BROWNING u. PALMER, Z.anorg.Ch. 62, 218 (1909).

chromats bezw. für den Gehalt des Ferricyanids an Ferrocyanid. Die Oxydation von Thallosalz in heisser salzsaurer Lösung mit Permanganat bis zur Rotfärbung[1] liefert stets zu hohe Werte, die mit der Thalliummenge und der Salzsäurekonzentration schwanken. Die jodometrische Bestimmung[2] setzt die quantitative Überführung in Thallisalz und die vollständige Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels voraus, ausserdem ist zur Vervollständigung der Reaktion zwischen Jodkalium und Thallisalz zunächst ein Überschuss an Thiosulfat bezw. arseniger Säure nötig, der schliesslich wiederum mit Jodlösung zurückgemessen werden muss.

Die Fällung des Thalliums mit Jodkaliumlösung nach dem Vorbilde der GAY-LUSSACschen Silbertitration lässt sich zwar zur Bestimmung des Thalliums verwenden, versagt aber in Gegenwart anderer Metalle.[3]

Nach SPONHOLZ[4] kann Thallosalz mit Bromwasser titriert werden; das Auftreten des freien Broms lässt sich indes an der Gelbfärbung nicht genügend scharf erkennen.

An Stelle des wenig titerbeständigen Bromwassers wird Thallosalz in salzsaurer Lösung durch die in der maßanalytischen Praxis bewährte Bromatlösung gleichfalls glatt zur dreiwertigen Stufe oxydiert; der Endpunkt kann

---

1) WILLM, Ann.Chim.Phys.[4] 5, 83 (1865).
NOYES, Z.phys.Ch.9, 608 (1892)
HAWLEY, J.Am.Soc.29, 300 (1907).
W.J.MÜLLER, Chem.Ztg.33, 297 (1909).

2) FEIT, Z.analyt.Ch.28, 314 (1889).
MARSHALL, J.Soc.Ch.Ind.19, 994 (1900).
THOMAS, C.r.134, 655 (1902).

3) NIETZKY, Arch.de Pharm.207, 385 (1875).
CARNOT, C.r.109, 177 (1889).
KOLTHOFF, Rec.41, 172 (1922).

4) SPONHOLZ, Z.analyt.Ch.31, 519 (1892).

durch potentiometrische Verfolgung[1] der Titration oder mit Hilfe von Methylorange als Indikator[2] genau bestimmt werden. Die Methode hat ausserdem den Vorteil, dass sie die Bestimmung des Thalliums auch bei Gegenwart von Arsen- und Antimonsäure, Stannisalz, Kupfer, Wismut, Cadmium, Blei und Quecksilber erlaubt. Ein zweites Verfahren beruht auf der potentiometrischen Titration von Thallisalz mit Titantrichlorid in essigsaurer Lösung.

a) Potentiometrische Titration des Thalliums mit Bromat.

Die Bestimmung wird in salzsaurer Lösung ausgeführt, wobei die Konzentration der Säure in ziemlich weiten Grenzen veränderlich sein kann; sie betrug in der Regel 5 %.

Das Bromat wird sowohl bei Zimmertemperatur wie in der Hitze von Thallosalz sofort verbraucht, und die Resultate sind in beiden Fällen die gleichen. Arbeitet man in der Kälte, so ist anfangs ein Teil des Thalliums als Niederschlag in Form von Thallochlorid vorhanden, der sich während der Titration auflöst. Die Potentiale stellen sich momentan ein, und die Maßlösung kann daher rasch zugegeben werden. Ein sehr scharfer Potentialsprung markiert den Endpunkt mit einem Umschlagspotential von etwa 760 Millivolt gegen die Kalomelelektrode mit gesättigter Chlorkaliumlösung. Fig.7 gibt den Potentialverlauf während der Titration wieder.

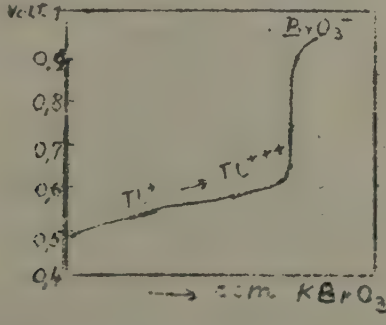


Fig.7.

---

1) ZINTL u. WATTENBERG, B.56, 476 (1923).
2) KOLTHOFF, loc.cit.

Der Bromatverbrauch entspricht innerhalb maßanalytischer Genauigkeitsgrenzen der Theorie:

ccm $KBrO_3$ gef.	ber.	Temp.
10.08	10.09	80°
10.09	10.09	"
20.18	20.18	"
20.21	20.18	"
40.39	40.36	"
10.00	9.98	"
10.01	9.98	"
9.96	9.98	"
9.70	9.72	20°

Essigsäure ist ohne Einfluss auf das Resultat, Weinsäure dagegen stört die Bestimmung, weil sie zwar nicht vom Bromat, wohl aber vom Thallisalz oxydiert wird.

b) Potentiometrische Titration des Thalliums mit Bromat bei Gegenwart anderer Metalle. Fünfwertiges Arsen und Antimon, vierwertiges Zinn, zweiwertiges Kupfer und Quecksilber, sowie Wismut, Cadmium und Blei stören die Titration von Thallosalz mit Bromat nicht. Liegen Arsen und Antimon neben Thallosalz dreiwertig vor, so erhält man bei der Titration mit Bromat die Summe.

Bei Gegenwart von Ferrisalz wurden für das Thallium stets etwas zu niedrige und schwankende Resultate erhalten.

g Tl	Zusatz	ccm $KBrO_3$ gef.	ber.
0.1000	0.1 g As V	9.72	9.72
0.1000	0.1 g Sb V	9.75	9.72
0.0500	0.17g Cu II	4.88	4.86
0.1000	0.08g Cu II	9.75	9.72
0.2000	0.04g Cu II	19.40	19.44
0.1000	0.5 g Hg II, 0.5 g Cd, 0.1 g Bi, 0.1 g Sn IV, 0.1 g Pb	9.72	9.72

c) Bestimmung des Thalliums mit Bromat und Methylorange als Indikator. Da Bromat mit Thallosalz rasch reagiert, so lässt sich der Endpunkt wie im Fall des Arsens und

Antimons[1] an der Entfärbung von Methylorange erkennen; der Umschlag ist bei etwa 50° schärfer als bei Zimmertemperatur. Am Resultat ist die im Blindversuch zu ermittelnde Indikatorkorrektur (einige hundertel ccm) anzubringen.

ccm $KBrO_3$	
gef.	ber.
9.75	9.74
9.76	9.74
20.19	20.18

d) Potentiometrische Titration von Thallisalz mit Titantrichlorid. In salzsaurer Lösung lässt sich Thallisalz mit Titantrichlorid nicht titrieren, weil die Reduktion anscheinend nur langsam stattfindet. In heisser Acetatlösung hingegen verläuft sie schnell und quantitativ. Um eine Abscheidung von Titansäure zu verhindern, darf in diesem Falle Weinsäure nicht angewandt werden, weil sie Thallisalz reduziert, es wurde deshalb Ammoniumfluorid in einer Menge von 1 g zugesetzt. Weiter erwies sich ein Zusatz von Kaliumchlorid als nötig, da sonst nach einiger Zeit Thallihydroxyd ausfiel.

Die Titration wird also folgendermassen ausgeführt: Abgemessene Mengen einer Thallosulfatlösung wurden mit 10 g Ammonacetat, 1 g Ammonfluorid, 10 g Kaliumchlorid auf etwa 200 ccm verdünnt, unter Kohlensäure zur Entfernung des gelösten Luftsauerstoffs mit 5 ccm der etwa 0.1-n Titantrichloridlösung versetzt, wobei etwas metallisches Thallium ausfiel, und dann mit überschüssigem Bromwasser oxydiert. Hierauf wird bei etwa 80° mit Titanchlorid unter Kohlensäure titriert. Der grösste Teil des überschüssigen Broms wird schon beim Erwärmen durch die Ammonsalze reduziert.

---

1) GYÖRY, Z.analyt.Ch.32, 415 (1893).

Die Titrationskurve (Fig.8) weist zwei Wendepunkte auf; der erste zeigt die Entfernung des noch vorhandenen freien Broms und die beginnende Reduktion des Thallisalzes an, beim zweiten ist die letztere vollendet. Der

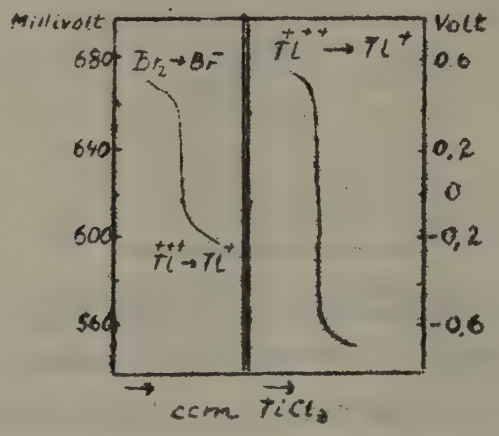


Fig.8.

erste Umschlag bei etwa 640 Millivolt ist nur sehr klein, aber gerade noch ausreichend; es ist notwendig, dass dabei sorgfältig konstantes Potential abgewartet wird. Der zweite Sprung dagegen ist ausserordentlich gross und entspricht einem Umschlagspotential von etwa 0 Millivolt.

Da der obere Wendepunkt sehr klein und seine Aufnahme zeitraubend ist, ist die Titration mit Bromat vorzuziehen, die sehr rasch ausgeführt werden kann.

ccm $TiCl_3$	
gef.	ber.
4.63	4.54
9.08	9.08
18.12	18.16
18.78	18.79

9. Reduktionspotential und Titerstellung von Chromchlorürlösungen.

Im Laufe der Untersuchungen über potentiometrische Titrationsmethoden mittels Titantrichlorid stellte sich das Bedürfnis nach einem Reduktionsmittel heraus, das einen noch grösseren Anwendungsbereich, also ein grösse-

res Reduktionsvermögen bei nicht geringerer Haltbarkeit besitzen sollte. Chromosalze erfüllen diese Forderung in ausgezeichneter Weise. Vanadosalz besitzt ein ähnlich starkes Reduktionsvermögen wie Chromosalz, jedoch ist von Nachteil, dass bei der Oxydation des Vanadosalzes mehrere Zwischenstufen auftreten. Da die beständigsten Chromosalze, das Formiat und das Acetat, in Wasser zu wenig löslich sind, um die Herstellung einer Maßlösung von gebräuchlicher Konzentration zu ermöglichen, so wurde eine möglichst neutrale Chromchlorürlösung als Maßlösung verwandt. Über ihre Darstellung und Aufbewahrung, sowie über ihre befriedigende Haltbarkeit wurde schon im präparativen Teil dieser Arbeit berichtet.

Das Reduktionspotential von Chromosalzen wurde von A.MAZZUCCHELLI[1], FORBES und RICHTER[2] und in neuester Zeit von G.GRUBE und L.SCHLECHT[3] gemessen. Aus den Messungen ergibt sich, dass das Potential Cr^{+++}/Cr^{++} mit wachsender Acidität edler wird, aber in weit geringerem Maße als im Falle des Potentials Ti^{++++}/Ti^{+++}. So beträgt nach GRUBE und SCHLECHT das Gleichgewichtspotential Cr^{++}/Cr^{+++}, gemessen in schwefelsaurer Lösung an einer Zinnelektrode gegen die Normalkalomelelektrode bei 18° in 0.003n Schwefelsäure: - 0.411 Volt, in 2/n Schwefelsäure: - 0.372 Volt. Einen annähernden Vergleich der Reduktionspotentiale von Chromchlorür- und Titanosalzlösungen ermöglichen folgende Zahlen:

---

1) Gazz.Chim.Ital. 417 (1905).
Z.El.Ch. 11, 882 (1905).

2) J.Am.Chem.Soc.39, 1140 (1917).

3) Z.El.Ch. 32, 178 (1926).

	Bedingungen der Messung	
Cr^{++}/Cr^{+++}	0.1 g-Atom Cr, 1-n HCl	- 0.38 Volt [1]
Ti^{+++}/Ti^{++++}	0.45g-Atom Ti, 4-n H_2SO_4	+ 0.056 Volt [2]

Das Reduktionsvermögen und dementsprechend der Anwendungsbereich des Chromchlorürs ist also weit grösser als der des Titantrichlorids. Schon in salzsaurer Lösung werden Quecksilber- und Wismutverbindungen und in essigsaurer Silbersalze zu Metall reduziert.

Zur Einstellung der Chromchlorürlösung wurde die im folgenden beschriebene Titration des Kupfers benützt, die der Titration des Kupfers mit Titantrichlorid in jeder Hinsicht analog ist. Der so erhaltene Titer wurde durch die Titration von Quecksilber, Gold und Silber bestätigt.

Nitrat wird von Chromchlorür reduziert und darf daher nie bei den Titrationen zugegen sein.

10. Titration des Kupfers mit Chromchlorür.

Die Reduktion des Kupfers von der zweiwertigen zur einwertigen Stufe ist die Grundlage der von ZINTL und RAUCH angegebenen ausgezeichneten Methode zur Titration des Kupfers mittels Titantrichlorid, die im vorstehenden schon zur Titerstellung der Titanlösung verwandt worden ist. Die gleiche Titration lässt sich mit Chromchlorür ausführen.

a) Bestimmung des Kupfers allein.

In heisser salzsaurer oder chloridhaltiger essigsaurer Lösung wird Cuprisalz durch Chromchlorür momentan zu Cuprosalz reduziert; ein Überschuss an Chromosalz fällt metallisches Kupfer.

---

1) A.MAZZUCCHELLI, Z.El.Ch.11, 882 (1905).
2) DIETHELM u. FÖRSTER, Z.phys.Ch.62, 138 u.zwar 143 (1908

Vor der Titration muss der Luftsauerstoff in der zu untersuchenden Lösung entfernt werden. Dies geschieht entweder durch Auskochen unter Kohlensäure oder durch „Eintitrieren": Man versetzt die Lösung im Titrationsgefäss unter Kohlensäure mit etwa 5 ccm der Chromchlorürlösung, wodurch Cuprosalz entsteht, das den Luftsauerstoff verzehrt. Nach einigen Minuten wird mit etwas überschüssiger Bromat- oder Permanganatlösung unter potentiometrischer Kontrolle wieder oxydiert und dann erst mit Chromchlorür titriert. Bei den Bestimmungen in essigsaurer Lösung ist das letztere Verfahren nicht anwendbar, hier muss die gelöste Luft stets durch Kochen ausgetrieben werden. Fig.9. a zeigt den Potentialverlauf bei der Titration des Kupfers in salzsaurer Lösung nach dem „Eintitrieren". Zuerst wird das

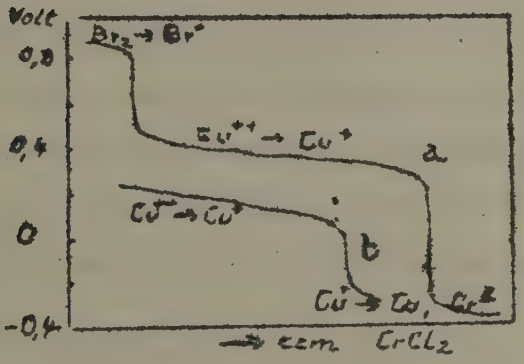


Fig.9.

überschüssige Oxydationsmittel verbraucht, dann tritt ein Potentialsprung auf mit einem Umschlagspotential von etwa 600 Millivolt, der die beginnende Reduktion des Cuprisalzes anzeigt. Der Endpunkt wird abermals durch einen grossen Sprung markiert; Umschlagspotential ca. -80 Millivolt. Hierauf beginnt die Fällung von

metallischem Kupfer, die aber in der chloridhaltigen Lösung nicht quantitativ ist, sondern zu einem Gleichgewicht mit dem Chromchlorür führt, washalb kein weiterer Sprung, etwa nach beendeter Kupferfällung, auftritt.

BUEHRER und SCHUPP[1] bestimmen Cuprisalz mit Chromchlorür bei Abwesenheit grösserer Chloridmengen. Unter diesen Bedingungen ist in dem Gleichgewicht

$$Cu^{++} + Cu \rightleftharpoons 2\ Cu^{+}$$

die linke Seite der Gleichung begünstigt, es tritt also nach der Ausfällung des Kupfers noch ein Sprung auf. Dagegen tritt der Sprung, der die beendete Cuprisalzreduktion anzeigen soll, zu spät auf, weil schon etwas Metall gefällt wird. Deshalb titrieren BUEHRER und SCHUPP bis zum Sprung nach der Kupferfällung. Infolge ungenügender Fernhaltung des Luftsauerstoffs sind aber auch die von ihnen so erhaltenen Resultate noch mit grossen Fehlern behaftet.

Fig. 9 b gibt eine Titrationskurve von Cuprisalz in heisser essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumchlorid. Bei Abwesenheit von Chlorid scheidet sich sofort Kupfer ab; unter diesen Umständen konnte kein Endpunkt festgestellt werden, es stellt sich offenbar dann das Gleichgewicht

$$Cu^{++} + Cu \rightleftharpoons 2\ Cu^{+}$$

nur langsam ein. Durch den Zusatz von Chlorid wird dieses Gleichgewicht praktisch vollständig zu Gunsten des nun komplex gebundenen Cuprosalzes verschoben, weshalb dann auch ein Potentialsprung auftritt, sobald das Cuprisalz quantitativ reduziert ist und metallisches Kupfer auszufallen beginnt. Das durch einen Überschuss an Chromosalz gebildete metallische Kupfer blieb häufig mit

---

1) Ind.Eng.Ch. 18, 121 (1926).

roter Farbe kolloid gelöst. Das Umschlagspotential liegt bei -120 Millivolt.

Die Acidität der Titrationslösung kann weitgehendst variiert werden, wie die folgenden Analysenwerte zeigen:

Acidität	ccm $CrCl_2$ gef. für 25 ccm $CuSO_4$
5 % HCl	16.30
5 % HCl	16.29
5 % HCl	16.30
10 % HCl	16.29
20 % HCl	16.29
Essigsäure + Acetat + Tartrat + 10g NH_4Cl	16.30
"	16.31

Die nächste Tabelle lässt erkennen, dass der Verbrauch an Maßlösung der Kupfermenge streng proportional ist. Die mit + bezeichneten Analysen dienten jeweils zur Einstellung.

ccm Cu	ccm $CrCl_2$ gef.	ber.
20 +	12.91	
50	32.28	32.28
50	32.28	32.28
20 +	12.97	
50	32.43	32.43
25 +	16.11	
50	32.21	32.22
25 +	16.29	
50	32.56	32.58

Wird die Titration in salzsaurer Lösung zur Titerstellung des Chromchlorürs vorgenommen, so oxydiert man nach der Titration zweckmässig mit Kaliumbromat wieder auf und kann dann mit derselben Kupfermenge die Einstellung wiederholen.

b) Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart anderer Metalle.

Die angegebene Titrationsmethode erlaubt die Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart von Quecksilber, Blei, Cadmium, Wismut, Gold, Silber, Arsen- (3) -salz und Zinn- (4) -salz, und, mit Ausnahme des Eisens, auch neben den gewöhnlich vorkommenden Metallen der Schwefelammoniumgruppe. Die anzuwendenden Arbeitsbedingungen und die Resultate zeigt folgende Tabelle. Die Einstellung erfolgte gegen Kupfer in 5 %iger Salzsäure ohne Zusätze.

No.	Zusatz	Lösung enthielt	com $CrCl_2$ gef.	com $CrCl_2$ ber.
1	0.1 g Pb 0.1 g Cd	5 % HCl	12.93	12.91
2	0.1 g As III	5 % HCl + 10 g NaCl	12.90	12.91
3	0.1 g As III	5 % HCl + 10 g NaCl	12.87	12.91
4	0.1 g As V	5 % HCl + 10 g NaCl	12.97	12.91
5	0.1 g As V	5 % HCl + 10 g NaCl	12.95	12.91
6	0.1 g Sn IV	HA + Tartrat + 10g NaCl	12.90	12.91
7	0.1 g Sn IV	HA + Tartrat + 10g NaCl	12.91	12.91
8	0.2 g Bi	5 % HCl	12.92	12.91
9	0.3 g Hg II	5 % HCl + 15 g AmCl	16.11	16.11
10	0.3 g Hg II	5 % HCl + 15 g AmCl	16.11	16.11
11	0.08g Au	5 % HCl	21.19	21.18
12	0.03g Au	2 % HCl	38.14	38.12
13	0.03g Au 0.1 g Bi	5 % HCl	21.22	21.22
14	0.2 g Ag	5 % HCl + 10 g AmCl	17.34	17.44
15	0.2 g Ag	HA + 30 g AmCl	16.01	16.00
16	0.05g Au 0.2 g Ag	4 % HCl	14.42	14.41
17	0.05g Au 0.2 g Ag	4 % HCl	14.43	14.41

Im einzelnen sei dazu folgendes bemerkt:

B l e i und C a d m i u m beeinflussen den Potentialverlauf während der Titration nicht (No.1).

A r s e n . Bei Gegenwart von dreiwertigem Arsen in salzsaurer Lösung wird durch das an der Einfallstelle der Maßlösung zuerst mit ausfallende Kupfer etwas metallisches Arsen ausgeschieden, das sich nur langsam wieder löst. Deshalb wird unter Zusatz grösserer Chloridmengen gearbeitet, wodurch die vorübergehende Ausfällung des Kupfers an der Einfallstelle der Maßlösung hintangehalten wird (No. 2 u.3).

Ist fünfwertiges Arsen zugegen, so fallen die Kupferwerte etwas zu hoch aus (No. 4 u.5).

S t a n n i s a l z e werden in salzsaurer Lösung vom Chromchlorür merklich reduziert, die Rückreaktion des Stannosalzes mit dem Cuprisalz verläuft offenbar langsam, was an der schlechten Potentialeinstellung kenntlich ist; man verbraucht für das Kupfer zuviel Maßlösung: z.B. 13,10 ccm statt 12,91 ccm. Bei Gegenwart von Zinn ist deshalb die Titration in essigsaurer Lösung anzuwenden (No. 6 u.7).

W i s m u t wird nach vollendeter Reduktion des Cuprisalzes zu Cuprosalz als schwarzes metallisches Wismut gefällt (No.8).

M e r c u r i s a l z wird nach beendeter Reduktion des Cuprisalzes reduziert, ein Potentialsprung[1)] tritt hier nur dann auf, wenn durch Zugabe einiger Gramme Natrium- oder Ammoniumchlorid das Quecksilber als $[HgCl_4]$-Ion stark komplex gebunden wird und so das Potential des Mercurisalzes zu stärker negativen Werten verschoben wird (No.9 u.10).

A u r i s a l z wird vor Beginn der Kupferreduktion als Metall gefällt; hier verhindert die Anwesenheit grösserer Chloridmengen die Ausbildung eines

---

1) siehe Fig.15 auf S. 59.

Sprunges, man titriert in diesem Falle in 2- bis 5-%iger Salzsäure ohne Zusatz von Alkalichlorid[1]. (No.11, 12, 13, 16, 17).

S i l b e r s a l z e werden in salzsaurer wie auch in chloridhaltiger essigsaurer Lösung nach der Reduktion des Cuprisalzes reduziert zu metallischem Silber. Sie sind bei Gegenwart von wenig Chlorid vollständig als Chlorsilberniederschlag, bei Gegenwart von grossen Chloridmengen zum Teil als anionischer Chlorokomplex in der Lösung enthalten. Nach der Kupferreduktion tritt ein deutlicher Wendepunkt in der Titrationskurve[2] bei ungefähr +40 Millivolt auf, der den Endpunkt der Kupfertitration charakterisiert. Die Gegenwart von Silber wird demnach weder eine Bestimmung des Kupfers in salzsaurer noch in essigsaurer Lösung stören (No.14-17).

F e r r i s a l z wird vor der Kupferreduktion reduziert, jedoch gehen das Ende der Eisentitration und der Beginn der Kupfertitration ohne Sprung ineinander über, so dass die Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart von Eisen nicht vorgenommen werden kann.

A n t i m o n . Drei- und fünfwertige Antimonverbindungen werden gegen Ende der Kupfertitration zu Metall reduziert und stören so diese Bestimmung (Gef. 13,13 ccm, ber. 12.91 ccm $CrCl_2$).

11. Titration des Quecksilbers mit Chromchlorür.

Die oben beschriebene Methode zur Titration des Quecksilbers mit Titantrichlorid in essigsaurer Lösung versagte in Gegenwart von Kupfer und Eisen. Die Titration mit Chromchlorür bietet dagegen die wichtige Mög-

---

1) siehe Fig.11 auf S. 51.
2) siehe Fig.13 auf S. 56.

lichkeit, Quecksilber in Gegenwart dieser häufig vorkommenden Metalle zu bestimmen, und sie erlaubt sogar eine gleichzeitige Bestimmung des Kupfers und des Quecksilbers in einer Operation.

a) Bestimmung des Quecksilbers allein. Titantrichlorid reduziert Mercurisalz nur in essigsaurer Lösung genügend rasch und quantitativ, das stärkere Reduktionsmittel Chromchlorür ermöglicht die Titration nicht nur in essigsaurer, sondern auch in salzsaurer Lösung.

Aus heisser salzsaurer Lösung fällt es sofort metallisches Quecksilber. Der Endpunkt der Reduktion wird durch einen grossen Potentialsprung mit einem Umschlagspotential von etwa -160 Millivolt angezeigt, die Titrationskurve gibt Fig.10 wieder.

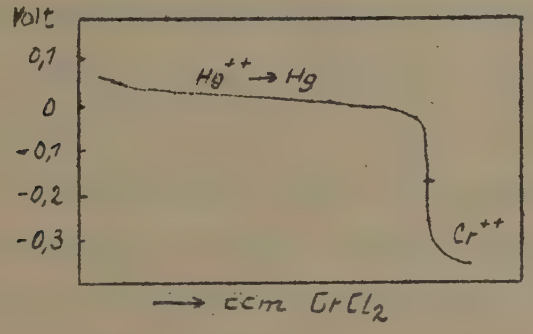


Fig.10.

In essigsaurer Lösung wird zuerst Mercurochlorid gefällt, das dann langsam zu metallischem Quecksilber weiter reduziert wird. Wie im Falle der Titration mit Titantrichlorid wurde hier deshalb Ammoniumchlorid in grösserer Menge zugesetzt, um das Mercurion so stark komplex zu binden, dass das Disproportionierungsgleichgewicht

$$2\ Hg^{+} \rightleftharpoons Hg^{++} + Hg$$

nach der rechten Seite der Gleichung verschoben wird und infolgedessen kein Kalomel ausfallen kann.

Während die Resultate der Titration in salzsaurer Lösung den berechneten Werten in aller Schärfe entsprechen, wurden in essigsaurer und auch in salzsaurer Lösung unter Zusatz von Alkalichlorid stets höhere und schwankende Resultate erhalten, z.B. 10,44 statt 10,30 ccm; 17,24 statt 17,17 ccm. Die Werte wurden erst reproduzierbar und den in salzsaurer Lösung ohne Chloridzusatz gefundenen gleich, wenn der Analyse im Falle der essigsauren Lösung das schon bei der Titration mit Titantrichlorid bewährte Wismutsalz und im Falle der salzsauren, stark chloridhaltigen Lösung Wismut, Eisen oder Kupfer zugesetzt wurde.

Eine befriedigende Erklärung für dies merkwürdige Verhalten, das nicht nur in diesem Falle festgestellt wurde, ist noch nicht zu geben. Schon ZINTL und RAUCH[1]) erhielten in stark chloridhaltiger essigsaurer oder schwach salzsaurer Lösung bei der Titration des Wismuts einen konstanten Mehrverbrauch von 1,2 %, der ebensowenig zu erklären war wie das Zurückgehen dieses Mehrverbrauches auf 0,6 %, wenn bei der Titration Eisen oder Kupfer vorgeschaltet wurde. Ähnliche Erscheinungen sind weiterhin auch bei der Titration des Quecksilbers mit Titantrichlorid ohne Wismutzusatz und weiterhin bei der später beschriebenen Silbertitration mit Chromchlorür festgestellt worden. Es ist auffallend, dass bis jetzt diese Tatsache nur bei Titrationen festzustellen war, die auf einer Ausfällung elementarer Metalle beruhen.

Die Quecksilbertitration wird also unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

1. in salzsaurer Lösung ohne Zusätze (No. 1-3), oder
2. in salzsaurer Lösung bei Gegenwart einiger Gramme Alkalichlorid unter Zusatz von Kupfer (No. 4-7), Eisen (No. 8 u.9) oder Wismut (No. 10-12), oder
3. in essigsaurer Lösung unter Zusatz von einigen Grammen Chlorid und von Wismut (No. 13 u. 14).

---

1) Z.anorg.Ch. 146, 281 (1925).

Vor der Titration wird der gelöste Luftsauerstoff entfernt. Dies geschieht im Falle der Bestimmung allein oder bei Zusatz von Wismut durch Auskochen unter Kohlendioxyd; ist Kupfer- oder Eisensalz zugegen, so kann das Auskochen erspart werden: Diese Salze werden nämlich vor der Reduktion des Quecksilbers reduziert, und das so entstehende Cupro- bzw. Ferrosalz verzehrt in der heissen Lösung rasch den gelösten Sauerstoff. Nach Beendigung der Reduktion des Kupfers bzw. des Eisens tritt ein Potentialsprung auf, worauf die Reduktion des Quecksilbers beginnt. Dieser Sprung tritt bei Gegenwart von Kupfer nur bei genügendem Chloridzusatz auf, der das Mercurisalz komplex bindet und dadurch dessen Potential zu unedleren Werten verschiebt. Ausserdem wird die Ausfällung des metallischen Kupfers nach der Quecksilberfällung durch den Chloridzusatz verzögert, so dass hier noch ein genügend grosser Sprung auftritt, der ohne diesen Zusatz sehr unscharf wird. Fig.15 auf S.59 stellt eine Titrationskurve bei Gegenwart von Kupfersalz dar.

Folgende Tabelle zeigt die ausgezeichnete Übereinstimmung der gefundenen mit den auf Grund der Einstellung des Chroms gegen Kupfer berechneten Werten:

Behandlung der Platinelektrode nach der Titration wie auf Seite 28 angegeben.

No.	Zusatz	Lösung enthielt	ccm $CrCl_2$ gef.	ber.
1	-	5 % HCl	16.78	16.76
2	-	5 % HCl	27.94	27.95
3	-	5 % HCl	16.82	16.84
4	0.13 g Cu	5 % HCl + 15 g AmCl	16.95	16.98
5	0.1 g Cu	5 % HCl + 15 g AmCl	33.96	33.97
6	0.1 g Cu	5 % HCl + 3 g NaCl	16.84	16.84
7	0.06 g Cu	15 % HCl + 15 g AmCl	17.17	17.17
8	0.05 g Fe	5 % HCl + 15 g AmCl	10.33	10.30
9	0.05 g Fe	15 % HCl + 15 g AmCl	17.19	17.17

No.	Zusatz	Lösung enthielt	ccm CrCl2 gef.	ber.
10	0.01 g Bi	5 % HCl + 15 g AmCl	10.31	10.30
11	0.01 g Bi	10 % HCl + 15 g AmCl	17.19	17.17
12	0.1 g Bi	5 % HCl	16.84	16.84
13	0.1 g Bi	HA + 15 g AmCl	17.06	17.07
14	0.1 g Bi	HA + 15 g AmCl	16.96	16.98
15	0.2gPb; 0.1 g Cd 0.06 g Cu	5 % HCl + 15 g AmCl	17.20	17.17
16	" "	5 % HCl + 15 g AmCl	17.19	17.17
17	0.03 g Au	5 % HCl	16.74	16.76
18	0.03 g Au; 0.2 g Bi	5 % HCl + 15 g AmCl	16.76	16.76
19	0.03 g Au; 0.2 g Bi 0.13 g Cu	5 % HCl + 15 g AmCl	17.05	17.07
20	0.1 g As III	5 % HCl	16.86	16.84
21	0.1 g As III	5 % HCl	16.89	16.84

Die angegebenen Chloridmengen lassen sich bis auf 3 g herabsetzen.

b) Bestimmung des Quecksilbers bei Gegenwart anderer Metalle

Die beschriebene Methode erlaubt die Bestimmung des Quecksilbers ausser neben Wismut, Kupfer und Eisen auch bei Gegenwart von Blei, Cadmium, Gold und dreiwertigem Arsen. Die angewandten Bedingungen und die Resultate zeigt die vorstehende Tabelle. Im einzelnen sei folgendes bemerkt:

G o l d s a l z e werden vor Beginn der Quecksilbertitration zu Metall reduziert, ein grosser Potentialsprung mit dem Umschlagspotential von etwa +300 Millivolt markiert die beginnende Reduktion des Quecksilbers (No.17-19).

A r s e n . Die Gegenwart von dreiwertigem Arsen erfordert langsames Titrieren, denn das an der Einfallstelle entstehende metallische Arsen löst sich nur mit mässiger Geschwindigkeit wieder auf unter Fällung von Quecksilbermetall (No. 20 u.21).

Die Anwesenheit von fünfwertigem Arsen, drei- und fünfwertigem Antimon, Zinn und Silber stört die Titration des Quecksilbers mit Chromchlorür, da ihre Salze während der Quecksilbertitration mehr oder weniger reduziert werden.

12. Titration des Goldes mit Chromchlorür.

a) Bestimmung des Goldes allein. Aurisalz wird von Chromchlorür in heisser salzsaurer Lösung schnell und quantitativ zu metallischem Gold reduziert. Die Reaktion ist analog der Reduktion mit Titantrichlorid, die von ZINTL und RAUCH[1] schon zur titrimetrischen Bestimmung des Goldes bei potentiometrischer Endpunktsindikation angewandt wurde. Es zeigte sich jedoch, dass eine direkte Titration von Aurisalz allein mit Chromchlorür zu keinem Resultate führt, da durch das ausgefällte Gold das Chromosalz katalytisch zersetzt wird. Setzte man nach Überschreiten des Endpunktes beliebige Mengen überschüssigen Chromchlorürs zu, so wurden diese zerstört, was an dem Auftreten einer Gasentwicklung und an dem steten Zunehmen des anfänglich stark negativen Potentials erkannt wurde. Auch während der Titration trat schon Gasentwicklung auf, und es wurden je nach der Titrationsgeschwindigkeit schwankende, stets zu hohe Resultate erhalten. So ergaben gleiche Goldmengen einen Verbrauch von 6,00 - 7,20 - 14,17 und 19,05 ccm $CrCl_2$, während die Theorie 4,89 ccm erforderte.

Offenbar wird also das Goldchlorid nicht rasch genug reduziert im Vergleich zur Zersetzungsgeschwindigkeit des Chromchlorürs am metallischen Gold. Deshalb muss wie beim Beispiel der Titration des Quecksilbers mit Titantrichlorid eine Reaktion eingeschaltet werden, die das sofortige Abfangen des Chromchlorürs und dann die Reduktion des Aurisalzes bewirkt. Ein Zusatz von Cuprisalz führt hier zum Ziel. Es fin-

---

1) Z.anorg.Ch. 147, 256 (1925).

den dann rasch hintereinander folgende Reaktionen statt:

$$Cr^{++} + Cu^{++} = Cr^{+++} + Cu^{+}$$

$$3\ Cu^{+} + Au^{+++} = 3Cu^{++} + Au\ .$$

Die so erhaltenen Resultate entsprechen der Theorie.

An Stelle des Kupfersalzes können Mercuri- oder Wismutsalze nicht angewandt werden. Sie werden zwar von Chromchlorür reduziert und die ausgefällten Metalle fällen ihrerseits wieder Gold, aber es findet hier entweder doch noch eine geringe Chromchlorürzersetzung statt, oder das gefällte Gold schliesst etwas Quecksilber- oder Wismutmetall ein. Die so für das Gold erhaltenen Resultate sind zu hoch, wie folgende Tabelle zeigt:

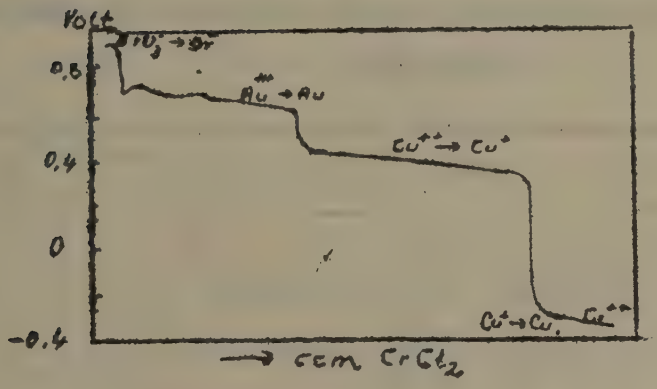
Zusatz	ccm $CrCl_2$ gef.	ber.
0.1 g Bi	4.68	4.54
0.1 g Bi	4.64	4.54
0.05g Bi	11.11	10.86
0.05g Bi	11.06	10.86
0.15g Hg	4.76	4.54
0.05g Hg	11.21	10.86
0.15 g Hg; 0.1 g Bi	4.71	4.54
0.15 g Hg; 0.1 g Bi	4.71	4.54

Es werden deshalb alle Bestimmungen unter Zusatz einiger ccm von 0.1-n Kupfersulfatlösung ausgeführt.

Die Entfernung des gelösten Luftsauerstoffes geschieht durch Auskochen; vor der Titration wird mit einigen Tropfen Kaliumbromat oder Kaliumpermanganat versetzt, um etwa vorhandenes Aurosalz zu oxydieren. Bei der Titration tritt nun ein Potentialsprung mit einem Umschlagspotential von ungefähr 760 Millivolt nach der Entfernung des Bromatüberschusses auf, dann beginnt die Reduktion des Aurisalzes. Zuerst bildet sich Aurosalz, das sich aber mehr oder weniger disproportioniert zu Aurisalz und Gold,

das als lehmfarbenes Pulver ausfällt. Dementsprechend tritt bei der Aurostufe kein Potentialsprung auf, und die Titrationskurve verläuft hier nur etwas unregelmässig. Der Endpunkt der Goldreduktion wird durch einen Potentialsprung mit dem Umschlagspotential +520 Millivolt angezeigt, worauf dann die Reduktion des Cuprisalzes beginnt (Fig.11).

Fig.11.



Die Salzsäurekonzentration beträgt 2 bis 5 %. Nach der Titration wird das auf der Platinsonde abgeschiedene Gold mit ganz feinem Schmirgelpapier abgerieben.

Folgende Tabelle gibt die Resultate wieder:

Acidität	ccm $CrCl_2$ gef.	ber.
5 % HCl	11.31	11.31
5 % HCl	4.55	4.52
5 % HCl	4.54	4.54
4 % HCl	7.50	7.50
2 % HCl	10.88	10.86

Die Gegenwart grösserer Chloridmengen (z.B. mehr als 2 g NaCl auf 200 ccm Lösung) ausser der Salzsäuremenge lässt den Potentialsprung zwischen dem Gold und dem Kupfer verschwinden.

b) Bestimmung des Goldes bei Gegenwart anderer Metalle.

Bei Gegenwart von Wismut, Quecksilber, Blei, Cadmium und Silber kann die beschriebene Methode ohne weiteres angewandt werden. Die Gegenwart von Eisen erfordert einen Zusatz von Phosphorsäure. Die Reduktion des Ferrisalzes beginnt nämlich bei hohen Potentialwerten, und es tritt kein Wendepunkt in der Titrationskurve nach beendeter Goldtitration auf. Werden jedoch die Ferriionen durch Zusatz von Phosphorsäure weitgehend komplex gebunden, so wird die Ausbildung eines kleinen, aber noch erkennbaren Potentialsprunges nach beendeter Goldfällung erreicht.

Resultate:

Zusatz	ccm $CrCl_2$ gef.	ber.
0.13 g Cu; 0.1 g Bi	4.55	4.54
0.1 g Cu; 0.1 g Pb; 0.15g Cd	10.87	10.86
0.1 g Cu; 0.05 g Hg	11.02	10.99
0.13 g Cu; 0.2 g Ag	7.50	7.50
0.13 g Cu; 0.2 g Ag	7.49	7.50
0.13 g Cu; 0.2 g Ag	7.50	7.50
0.1 g Cu; 0.8 g Fe 20 ccm konz. H_3PO_4	10.89	10.87

13. Titration des Silbers mit Chromchlorür.

In der elektrometrischen Durchführung der Fällungstitration von Silbersalzen mit Halogen- oder Rhodanion besitzen wir eine der besten und genauesten Methoden zur Bestimmung des Silbers[1].

Das im folgenden angegebene neue Verfahren zur elektrometrischen Silbertitration hat im Hinblick auf diese ausgezeichnete, klassisch gewordene Methode deshalb eine Berechtigung, weil es die Möglichkeit bietet, Silber bei Gegenwart von Kupfer, Blei, Zinn, Gold und

1) Erich MÜLLER: „Die elektrometrische Maßanalyse", Dresden und Leipzig 1926.

Arsen zu bestimmen, und weil es ausserdem die wichtige Titration von Silber und Kupfer nebeneinander in einer Operation erlaubt.

a) Bestimmung des Silbers allein. Silbersalze werden von Chromchlorür zu Metall reduziert, das nicht reduzierte Silber wird jedoch durch die chloridhaltige Maßlösung als Chlorsilber gefällt, das infolge seiner geringen Löslichkeit durch Chromchlorür mit einer für Titrationszwecke viel zu geringen Geschwindigkeit reduziert wird. Nach einigen wenigen Tropfen Chromchlorür ist so praktisch alles Silber aus der Lösung verschwunden. Es muss also ein Komplexbildner zugesetzt werden, der das Silber in Lösung hält. In saurer Lösung sind Cyanid oder Thiosulfat nicht anwendbar, zum Ziel führt hier der Zusatz einer grossen Chloridmenge. Die Löslichkeit des Chlorsilbers wird so durch komplexe Bildung soweit erhöht, dass eine genügend rasche Titration möglich ist, auch wenn nicht alles Chlorsilber von Anfang an gelöst war; es löst sich dann in dem Maße auf, wie das Silber aus der Lösung als Metall ausgefällt wird. In heisser salzsaurer Lösung unter Zusatz von etwa 10 g Ammoniumchlorid lässt sich so das Silber genügend rasch reduzieren, auch wenn das Chlorsilber bei Beginn der Titration nicht vollständig gelöst war, nur weisen die Resultate einen erheblichen Mehrverbrauch auf: z.B. ber. 13,58; gef. 13,79 ccm $CrCl_2$. Bei Anwesenheit von Kupfersalz, das vorher reduziert wird, wird der Mehrverbrauch geringer, er beträgt aber immer noch 0,4 bis 1 %, und zwar hängt er von der zugesetzten Chloridmenge ab; entsprechende Zusätze von Ammoniumchlorid oder Kaliumchlorid ergeben ungefähr den gleichen Fehler, über dessen Ursache wie im Falle der

Quecksilbertitration bei Chloridgegenwart[1] nichts ausgesagt werden kann. Auch reinstes, eisenfreies Chlorid bedingte einen Mehrverbrauch, dessen Grösse aus folgenden Zahlen ersichtlich ist:

g Chlorid in 200 ccm Lösung	ccm $CrCl_2$ gef.	ber.	Fehler in %
10 g AmCl	18.62	18.55	0,4
20 g AmCl	17.11	17.02	0,5
20 g AmCl	18.91	18.77	0,8
15 g KCl	9.65	9.61	0,4
30 g KCl	9.68	9.61	0,7
30 g KCl	19.40	19.21	1,0

Deshalb wurde von der Titration in salzsaurer Lösung Abstand genommen und in heisser essigsaurer Lösung unter Zusatz von Chlorid titriert. Hier stimmen die Resultate mit der Theorie gut überein.

Es wurde folgendermassen verfahren: Gemessene Mengen der Silberlösung wurden mit 10 bis 25 g Ammoniumchlorid, 5 g Natriumacetat und einigen ccm Essigsäure versetzt, auf ein Volumen von 200 ccm verdünnt, zur Entfernung des gelösten Luftsauerstoffs unter Kohlensäure ausgekocht und dann heiss mit Chromchlorür titriert. Wird, wie weiter unten beschrieben, bei Gegenwart von Kupfer titriert, so kann das Auskochen unterbleiben, wenn nur das Silber bestimmt werden soll.

Der Verlauf der Titration wird in Fig.12 wiedergegeben; die Fällung des Silbers beginnt bei ungefähr 0 Millivolt gegen die „gesättigte" Kalomelzelle, und ihr Ende wird durch einen grossen Potentialsprung mit dem Umschlagspotential -370 Millivolt angezeigt. Ist nicht alles Chlorsilber gelöst, so muss die Maßlösung etwas langsam zugesetzt werden. Titriert man zu schnell, so bekommt man

---

1) siehe S. 46 f.

stark schwankende Potentialwerte, die unter Umständen die Ablesung und Kompensation unmöglich machen, denn dann befindet sich das ungelöste Chlorsilber nicht mit der Lösung im Gleichgewicht. In diesem Falle

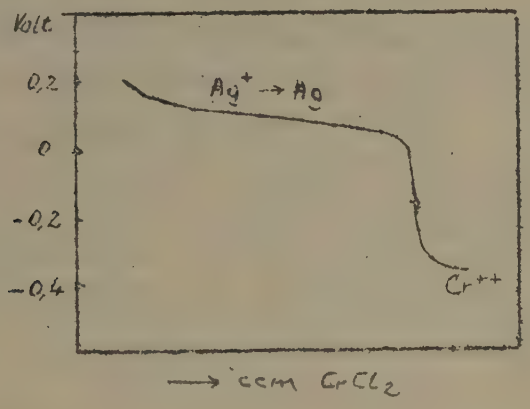


Fig.12.

muss gewartet werden, bis sich das Chlorsilber entsprechend gelöst hat, was sich durch gute Potentialeinstellung bei der Titration bemerkbar macht.

Resultate:

ccm Ag	ccm $CrCl_2$ gef.	ber.
10	8.53	8.52
20	17.02	17.03
20	17.05	17.03
20	17.05	17.03
20	17.05	17.03

Nach der Titration wird die Platinelektrode mit heisser Salpetersäure vom Silber befreit. Wenn sie trotzdem schlecht anspricht, muss sie mit ganz feinem Schmirgelpapier abgerieben werden.

b) Bestimmung des Silbers bei Gegenwart anderer Metalle. Nach dieser Methode kann Silber bei Gegenwart von Kupfer, Blei, Zinn, dreiwertigem Arsen und Gold bestimmt werden:

ccm Ag	Zusatz	ccm $CrCl_2$ gef.	ber.
10	0.3 g Cu	8.50	8.52
10	0.13 g Cu	8.51	8.52
20	0.13 g Cu	17.03	17.03
20	0.1 g Pb	17.03	17.03
50	0.03 g Cu	42.56	42.58
20	0.1 g As III	17.04	17.03
20	0.1 g Sn IV	17.06	17.04
20	0.06 g Au; 0.13 g Cu	12.98	13.01

C u p r i s a l z wird vor Beginn der Silberreduktion zu Curposalz reduziert, ein Sprung des Potentials mit der Umschlagspotential von ca. +30 Millivolt zeigt die beendete Kupferreduktion an. Nach der Silberreduktion setzt, getrennt durch einen Sprung mit dem Umschlagspotential -270 Millivolt, die Fällung metallischen Kupfers ein (Fig.13).

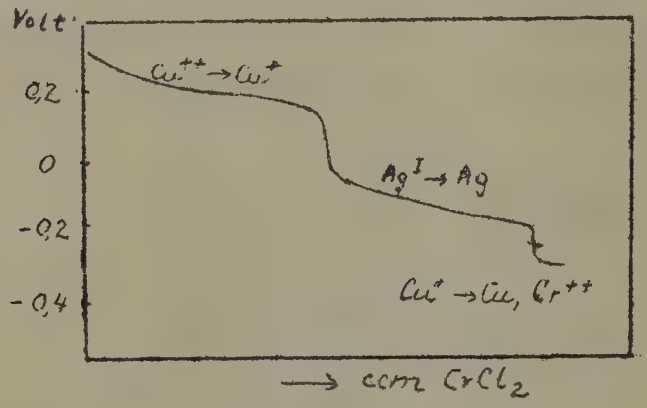


Fig.13.

Bei Gegenwart von Kupfersalz braucht die Entfernung der Luft nicht durch Auskochen vorgenommen zu werden, denn das bei der Titration des Kupfers entstehende Cuprosalz verzehrt den Luftsauerstoff. So wurde bei der Bestimmung von Silber allein häufig eine kleine Kupfermenge zugesetzt und nach dem Erhitzen sofort titriert; dies Verfahren ist weniger zeitraubend als das Auskochen.

G o l d wird vor der Ausfällung des Silbers reduziert, ist ausserdem noch Kupfer zugegen, so verläuft die Titration ganz wie für diesen Fall beschrieben.

---

1) siehe S. 44.

14. Gleichzeitige Bestimmung mehrerer Metalle.

Verschiedene der beschriebenen Verfahren der Einzelbestimmung von Metallen lassen sich kombinieren, so dass eine Bestimmung mehrerer Metalle in einer einzigen Operation resultiert. Diese Verfahren haben für die Legierungsanalyse deshalb besonders grossen Wert, weil so unter Vermeidung zeitraubender Trennungen in einer aufgelösten Probe der betreffenden Legierung die Komponenten direkt bestimmt werden können. Eine solche Legierungsanalyse wird im Falle der gleichzeitigen Bestimmung von Kupfer und Silber am Beispiel einer Silbermünzenanalyse beschrieben werden.

a) Gleichzeitige Bestimmung von Quecksilber und Wismut mit Titantrichlorid. Die Bestimmung des Quecksilbers bei Gegenwart von Wismut mit Titantrichlorid wurde schon beschrieben[1]. Die gleichzeitige Bestimmung beider Metalle in einer Operation ist möglich, da das Wismut nach einer von ZINTL und RAUCH[2] beschriebenen Methode unter gleichen Bedingungen wie das Quecksilber titriert werden kann.

Der erste Wendepunkt der Titrationskurve (Fig.14)

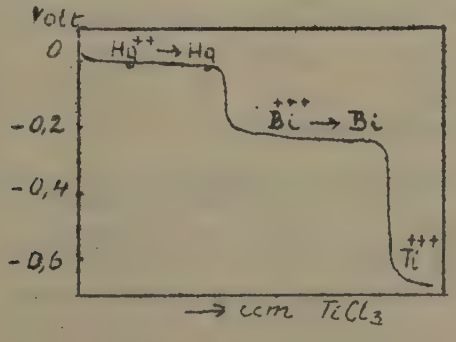


Fig.14.

gibt den Endpunkt der Quecksilberfällung, der zweite, mit einem Umschlagspotential von etwa -400 Millivolt, jenen der Wismutfällung.

---

1) siehe S. 27 ff. 2) Z.anorg.Ch.139, 397 (1924); 146, 291 (1925).

Die Chloridlösung beider Metalle wurde mit 15 g Ammoniumchlorid, 3 g Weinsäure und 8 g Ammonacetat auf 200 ccm verdünnt, unter Kohlensäure ausgekocht und titriert.

Beispiel einer Bestimmung:

ccm $TiCl_3$	mm	Δmm	
8.99	- 18		
		4	
9.01	- 22		
		8	
9.04	- 30		
		20	
9.08	- 50		
		40	Hg = 9,09 ccm
9.11	- 90		
		5	
9.14	- 95		
18.71	-145		
		4	
18.73	-149		
		39	
18.76	-188		
		199	Bi = 18.78 - 9.09 = 9.69 ccm
18.80	-387		
		21	
18.83	-408		
		7	
18.86	-415		

Resultate:

ccm $TiCl_3$ für Hg gef.	ber.	ccm $TiCl_3$ für Bi gef.	ber.
9.09	9.10	9.69	9.68
9.10	9.10	9.69	9.68

b) Gleichzeitige Bestimmung von Quecksilber und Kupfer mit Chromchlorür. In salzsaurer, chloridhaltiger Lösung kann sowohl Kupfer bei Gegenwart von Quecksilber[1], als auch Quecksilber bei Gegenwart von Kupfer[2] titriert werden. So ist also die Möglichkeit einer gleichzeitigen

---

1) siehe S. 43 f.

2) siehe S. 46 ff.

Bestimmung beider Metalle gegeben. An den angegebenen Stellen wurde schon dargelegt, dass der Zusatz einiger Gramme von Alkalichlorid zur Ausbildung des Potentialsprunges zwischen Kupfer- und Quecksilberreduktion erforderlich ist. Die Entfernung der Luft geschieht durch „Eintitrieren".[1] Der Verlauf der Titrationskurve wird in Fig.15 wiedergegeben.

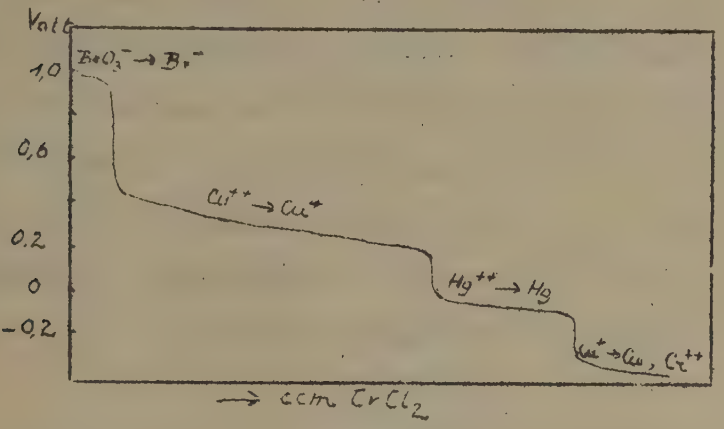


Fig.15.

Die für das Kupfer wie für das Quecksilber gefundenen Resultate entsprechen innerhalb maßanalytischer Genauigkeit der Theorie.

Im Falle einer kupferfreien Quecksilberprobe kann also die Einstellung des Chromlösung bei der gleichen Titration erfolgen, wenn man der Analyse eine bekannte Kupfermenge zusetzt und diese zuerst titriert.

No.	ccm $CrCl_2$ für Cu gef.	ber.	ccm $CrCl_2$ für Hg gef.	ber.
1	16.36	16.36	10.44	10.45
2	16.35	16.36	10.48	10.45
3	16.11	16.11	10.29	10.30
4	16.11	16.11	10.31	10.30
5	6.50	6.44	34.26	34.30

1) siehe S. 39.

c) Gleichzeitige Bestimmung von Gold und Kupfer mit Chromchlorür. Die Titration von Gold in salzsaurer Lösung mit Chromchlorür kann nur in Gegenwart von Kupfersalz ausgeführt werden[1]. Da die Titration des Kupfers durch die Anwesenheit gefällten Goldmetalles nicht gestört wird[2], so kann nach beendeter Goldtitration das Kupfer bestimmt werden. Die Titrationskurve wurde schon in Fig.11 wiedergegeben[3], es wurde auch schon darauf hingewiesen, dass grössere Chloridmengen die Ausbildung des Wendepunktes in der Titrationskurve zwischen der Gold- und der Kupferreduktion verhindern. Es wird deshalb, wie bei der Goldtitration angegeben wurde, in 2- bis 5-%iger Salzsäure ohne Zusatz von Alkalichlorid titriert. Die Anwesenheit von Wismut oder Silber stört die Bestimmung nicht.

Resultate:

No.	ccm $CrCl_2$ gef.	für Au ber.	ccm $CrCl_2$ gef.	für Cu ber.	Zusatz
1	11.31	11.31	21.19	21.18	
2	4.55	4.52	21.16	21.18	
3	4.55	4.54	21.22	21.23	0.1 g Bi
4	10.88	10.86	38.14	38.12	
5	7.50	7.50	16.13	16.14	0.2 g Ag
6	7.49	7.50	16.15	16.14	0.2 g Ag
7	8.19	8.18	14.41	14.41	0.2 g Ag
8	8.19	8.18	14.42	14.41	0.2 g Ag

Im Falle einer kupferfreien Goldprobe kann also eine gemessene Kupfermenge zugesetzt werden und so die Einstellung des Maßlösung gleichzeitig vorgenommen werden.

Versuche zur gleichzeitigen Bestimmung von Gold, Kupfer und Quecksilber. Die gleichzeitige Bestimmung von Gold, Kupfer und Quecksilber ist nicht möglich, da für die Bestimmung von Kupfer und Quecksilber die Gegenwart von Chlorid benötigt wird, während die Titration von Gold-Kupfer durch grössere Chloridmengen ge-

---

1) siehe S. 49 f. 2) siehe S. 42 f. 3) siehe S. 51.

stört wird. Es wurden Versuche angestellt, um die Chloridmenge zu finden, die sowohl die erstere Titration gerade noch ermöglicht, ohne die letztere schon zu stören. Ein Zusatz von 2 g Natriumchlorid zur 5 %ig salzsauren Lösung kommt der Erfüllung dieser Bedingungen am nächsten, jedoch werden sowohl der Sprung Gold/Kupfer-2-salz, als auch der Sprung Cuprosalz/Mercurisalz und der Sprung Quecksilber/Kupfermetall sehr klein und unscharf. Die Resultate sind dementsprechend mit grösseren Fehlern behaftet, so dass diese Methode als zu wenig exakt nicht besonders empfohlen werden kann.

No.	ccm $CrCl_2$ für Gold gef.	ber.	ccm $CrCl_2$ für Cu gef.	ber.	ccm $CrCl_2$ für Hg gef.	ber.
1	4.61	4.59	21.32	21.30	16.80	16.90
2	4.63	4.59	21.38	21.30	16.90	16.90

d) Gleichzeitige Bestimmung von Kupfer und Silber mit Chromchlorür. Die Kombination der Kupfertitration in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Silber[1] und der Silbertitration unter gleichen Bedingungen bei Gegenwart von Kupfer[2] ergibt die wichtige Methode der gleichzeitigen Bestimmung von Kupfer und Silber in einer Operation. Die Titrationskurve wurde schon in Fig.13[3] wiedergegeben und diskutiert. Zur Entfernung des gelösten Luftsauerstoffes wird unter Kohlensäure ausgekocht.

No.	ccm Cu	ccm $CrCl_2$ für Cu gef.	ber.	ccm Ag	ccm $CrCl_2$ für Ag gef.	ber.
1	20	15.9[illegible]	16.00	10	8.51	8.52
2	20	16.01	16.00	20	17.03	17.03
3	30	[illegible].96	40.00	10	8.50	8.52
4	5	3.96	4.00	50	42.56	42.58

1) siehe S. 42 f. 2) siehe S.55. 3) siehe S.55.

Analyse einer Silbermünze: Als Anwendung dieser Methode wurde die Analyse einer Silbermünze ausgeführt.

Von der vorliegenden Silbermünze (deutsches ½ Markstück mit der Jahreszahl 1918) wurden zwei Stücke im Gewichte von annähernd 0,4 g abgeschnitten, mit Kaliumcyanid, verd. Salzsäure und wieder mit Kaliumcyanid ganz kurz angeätzt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen genau gewogen. Die gewogenen Proben wurden dann im Reagenzglase in einigen ccm konz. Schwefelsäure unter vorsichtigem Erhitzen gelöst und das gebildete Schwefeldioxyd durch Kochen entfernt. Die Auflösung ist in einigen Min. beendet. Nach dem vorsichtigen Verdünnen der erkalteten Lösung wurde in das zur Titration benützte Becherglas quantitativ übergespült, mit dest. Ammoniak neutralisiert, mit 30 g Ammoniumchlorid, 3 g Natriumacetat und einigen ccm Essigsäure versetzt, nach dem Verdünnen auf 200 ccm unter Kohlensäure ausgekocht und in der beschriebenen Weise titriert.

Die Resultate berechnen sich wie folgt:

$$\% \text{ Cu} = \frac{V_{Cu} \cdot N(Cr) \cdot 63{,}57}{a}$$

$$\% \text{ Ag} = \frac{V_{Ag} \quad N(Cr) \quad 107{,}88}{a}$$

$$N(Cr) = 0{,}11743.$$

Einwage a	ccm $CrCl_2$ für Cu	ccm $CrCl_2$ für Ag	% Cu	% Ag	Summe
0,4483 g	5,73	31,89	9,54	90,12	99,66%
0,3728 g	4,76	26,57	9,53	90,19	99,72%
		Mittel:	9,54	90,16	99,69%

e) Gleichzeitige Bestimmung von Gold, Kupfer und Silber mit Chromchlorür. Diese Bestimmung ist in einer Operation nicht möglich, da Gold und Kupfer in salzsaurer Lösung ohne Chloridzusatz, Silber dagegen in essigsaurer Lösung mit Chloridzusatz titriert werden muss. Hingegen lässt

sich die Bestimmung dieser drei Metalle in zwei Titrationen ausführen. In der ersten Titration wird in salzsaurer Lösung die Bestimmung des Goldes und des Kupfers ausgeführt, die ja durch die Anwesenheit von Silber, das als Chlorsilber vorhanden ist, nicht gestört wird.[1] In der zweiten Probe wird in essigsaurer, chloridhaltiger Lösung das Silber titriert. Gold und Kupfer werden hierbei vorher reduziert ohne Ablesung des Büretten-standes; erst vom Potentialsprung an, der den Beginn der Silberreduktion markiert, wird regelrecht titriert und das Silber bestimmt, wie schon beschrieben und mit einem Resultat belegt wurde.[2]

IV. ANHANG.

15. Versuche zur potentiometrischen Titration des Bleis.

Bleisalze werden in ammoniakalischer, tartrathaltiger Lösung durch Titantrichlorid zu metallischem Blei reduziert. Es wurde versucht, diese Reaktion zur titrimetrischen Bestimmung des Bleis zu verwenden, jedoch führten die Versuche zu keinem Ergebnis.

Eine Titration in ammoniakalischer Lösung scheint zunächst daran zu scheitern, dass die Verbindungen des dreiwertigen Titans in alkalischem Medium Wasserstoff entwickeln. Dies trifft auch für das blauschwarze Hydroxyd des dreiwertigen Titans zu, das aus Titantrichlorid und Ammoniak entsteht. Versetzt man aber sowohl das Ammoniak wie die Titanlösung vorher mit Tartrat, so entsteht eine klare, grüne Lösung, die bei Zimmertemperatur keinen Wasserstoff entwickelt und auch in der Hitze sich nur langsam zersetzt.

---

1) siehe S. 60. 2) siehe S. 55, f.

Durch den Zusatz von Weinsäure zur Titanlösung ist es ausserdem möglich, eine Lösung von geringerer Acidität zu erhalten, da das Ausfallen der Titansäure, das sonst durch die Hydrolyse veranlasst würde, infolge der Komplexbindung durch das Tartrat verhindert wird.

Die zu titrierende Lösung wurde mit 2 g Weinsäure und überschüssigem Ammoniak versetzt und auf 200 ccm verdünnt. Der gelöste Luftsauerstoff wurde durch „Eintitrieren" mit Titan und nachfolgender Aufoxydation mit Kaliumferricyanid entfernt, während der Titration wurde der Luftsauerstoff durch Stickstoff fern gehalten.

Bei der direkten Titration mit Titantrichlorid tritt nach Entfernung des überschüssigen Ferricyanids ein Potentialsprung von etwa +30 bis -400 Millivolt auf, der den Beginn der Bleireduktion anzeigt. Diese findet im Intervall von rund -600 bis -800 Millivolt statt. Der Endpunkt lässt sich jedoch nicht erkennen, da die Potentialeinstellung äusserst langsam stattfindet, so dass auch in Versuchen, die über mehrere Stunden ausgedehnt wurden, konstante Potentialwerte nicht gemessen werden konnten. Die Verwendung einer auf elektrolytischem Wege mit Blei überzogenen Platinindikatorelektrode ergab kein besseres Resultat.

Erwärmen auf 80°, Veränderungen der Ammoniakkonzentration, Zusatz von Cyanid oder von Ammoniumvanadat als Überträger waren ohne Einfluss.

Deshalb wurde von der direkten Titration Abstand genommen und versucht, mit überschüssigem Titan das Blei zu fällen und den unverbrauchten Überschuss zurückzumessen. Dazu ist ein schwaches Oxydationsmittel erforderlich, das nur das Titantrichlorid, nicht aber das gefällte Blei oxydiert. Ein solches Oxydationsmittel ist Kaliumbromat, je-

doch macht auch hier die langsame Potentialeinstellung seine Verwendung unmöglich. Von in alkalischer Lösung etwas stärker wirkenden Oxydationsmitteln wurde Jodlösung, Chloramin-Heyden ($CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N^{Cl}_{Na}$) [1], Wasserstoffperoxyd und Kaliumferricyanid untersucht. Nur das letztere schien verwendbar zu sein, obwohl es metallisches Blei zu lösen vermag. Die Auflösung des Bleis wurde sehr vermindert durch die Koagulation des ausgeschiedenen Metalles, die nach kurzem Warten nach vollendeter Ausfällung auftritt. Um eine trotzdem noch vorhandene geringe Bleiauflösung in Rechnung zu ziehen, wurde die Einstellung von Ferricyanid gegen Titan bei jeder Titration und unter den Bedingungen der Titration vorgenommen. Dies geschah durch nochmaligen Zusatz von etwa 0,5 bis 1 ccm Titantrichlorid nach beendeter Titration und nochmaliger Rücktitration mit Ferricyanid.

Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate differieren stark und stimmen nicht mit den berechneten Werten überein:

Ber.: 6,09 gef. 5,84; 5,91; 5,92; 6,32; 6,41;
Ber.: 12,21 gef. 12,44; 12,53; 12,79.

Versuche, den Titanüberschuss mit Bleiacetat zurückzumessen, zeigten zwar eine einigermassen brauchbare Potentialeinstellung, ergaben aber ebenfalls keine reproduzierbaren Resultate.

Aus ammoniakalischer Lösung wird Blei durch Chromchlorür ebenfalls als Metall gefällt. Auch diese Reaktion ist zur Bestimmung nicht zu verwerten, da die gleiche langsame und unsichere Potentialeinstellung auf-

---

1) A.NOLL, Ch.Ztg. 48, 845 (1924).

tritt und eine Aufnahme der Potentialwerte unmöglich macht, obwohl das Chromchlorür Bleisalz anscheinend momentan reduziert.

16. Bestimmung des Atomgewichtes des von A.MIETHE und H.STAMMREICH angeblich durch Transmutation aus Quecksilber gewonnenen Goldes.

Es wird berichtet über die Untersuchung einer von Prof. A.MIETHE übersandten Goldprobe, die angeblich aus der Füllung stark belasteter Quecksilberlampen isoliert worden war.[1] Die Bestimmung des Atomgewichts sollte für die Frage der Herkunft des Goldes bzw. dem Mechanismus der Umwandlung des Quecksilberatoms Anhaltspunkte liefern.

Das Atomgewicht des Goldes ist noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit bestimmt worden. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich in der Schwierigkeit, Goldverbindungen herzustellen, die den Anforderungen der modernen Präzisionsanalyse in Bezug auf Definiertheit der Zusammensetzung genügen. Die Resultate der bis jetzt ausgeführten Bestimmungen[2] rechtfertigen es, wenn man die Unsicherheit des in der Atomgewichtstabelle genannten Wertes Au = 197,2 mit einigen Einheiten in der ersten Dezimale ansetzt.

Für kleine Goldmengen sind die Schwierigkeiten einer Absolutbestimmung naturgemäss noch viel grösser. Auch die kathodische Abscheidung des Goldes verläuft bei den in Frage kommenden kleinen Goldkonzentrationen längst nicht mehr mit quantitativer Stromausbeute, so dass eine elektro-

---

1) A.MIETHE u. H.STAMMREICH, Naturw. 12, 597, 744, 1211 (1924); 13, 635 (1925); Z.anorg.Ch. 140, 93 (1925); 149, 263 (1925); 150, 350 (1926); Z.f.techn.Phys. 6, 74 (1925); Phys.Z. 26, 842 (1925); B.59, 359 (1926).

2) vgl. CLARKE, a Recalculation of the Atomic Weights, Washington 1920.

lytische Bestimmung des Äquivalentgewichtes nicht möglich ist.

Es wurde deshalb eine Relativbestimmung mit Hilfe der von ZINTL und RAUCH[1] ausgearbeiteten potentiometrischen Titrationsmethode mittels Titantrichlorid ausgeführt. Auf diese Weise liessen sich die Atomgewichte von „künstlichem" und natürlichem Gold mit einer Genauigkeit von 1 °/oo vergleichen.

Reagentien.

W a s s e r . Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde noch zweimal mit alkalischem Permanganat bzw. mit Bisulfat in Kühlern aus Jenaer Glas bzw. reinem Zinn, die ohne Gummiverbindungen in die Destillierkolben eingesetzt waren, destilliert.

S a l z s ä u r e . Reine 20 %ige Salzsäure wurde nochmals unter Verwendung eines direkt eingesetzten Quarzkühlers destilliert und nur die vollkommen eisenfreie Mittelfraktion verwendet.

S a l p e t e r s ä u r e wurde unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln destilliert.

G o l d . Über die Reinheit des Vergleichsgoldes vgl. S.17.

Ausführung der Analysen.

Die mit der Schere abgeschnittenen Stücke des Vergleichsgoldes wurden mit heisser Salzsäure behandelt, mit Wasser und dest. Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen.

Der Regulus von „künstlichem" Gold war auf Quarz erschmolzen worden; dem erkalteten Metall

---

1) Z.anorg.Ch. 147, 256 (1925).

haften dann beim Lostrennen von der Unterlage kleine Quarzteilchen an, die mit heisser Flußsäure entfernt wurden.

Die Wägungen wurden nach der Substitutionsmethode auf einer sehr zuverlässigen Wage von Kaiser und Sievers, Hamburg, bis auf 0,01 mg mit Hilfe eines geeichten Gewichtssatzes aus Platin ausgeführt. Die Standardproben von gewöhnlichem Gold wichen im Gewicht um höchstens 0,2 mg von dem der Probe „künstlichen" Goldes ab.

Die gewogenen Goldproben wurden in bedeckten Schälchen in 10 ccm dest. Salzsäure durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure durch schwaches Erwärmen gelöst. Zur Entfernung der Salpetersäure wurde 5 bis 10 mal mit chlorhaltiger Salzsäure zur Trockene eingedampft; dabei bilden sich jedesmal geringe Mengen metallischen G Goldes, die sich jedoch leicht wieder in Chlorsalzsäure auflösen. Zum Schluss wurde mit Chlorsalzsäure aufgenommen, einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt bis zur vollständigen Lösung des Goldes, dann in das zur Titration benützte Becherglas übergespült, mit 50 ccm 20 %iger Salzsäure versetzt, auf etwa 200 ccm aufgefüllt und in der beschriebenen Weise[1] titriert.

Sind für a gr des gewöhnlichen Goldes v ccm $TiCl_3$ erforderlich, für b gr des „künstlichen" x ccm der gleichen Lösung, so berechnet sich das Atomgewicht des „künstlichen" Goldes zu

$$A = 197{,}2 \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{v}{x} \quad .$$

Es erwies sich als notwendig, gegen den Endpunkt der Goldfällung die Maßlösung nur langsam zuzugeben, damit sich das ausgefällte Metall zu grösseren Teilen zusammenballt. Das Metall zeigt nämlich besonders in der

---

1) E.ZINTL u. A.RAUCH, loc.cit.

Nähe des Endpunktes ein positiveres Potential als der Platindraht, und wenn es in der Lösung fein verteilt ist, so depolarisiert es die Indikatorelektrode; der Potentialsprung tritt unter diesen Umständen bei Verwendung sehr verdünnter Titantrichloridlösungen etwas zu spät auf. Die verwendete Bürette war durch Auswägen mit Wasser kontrolliert worden.

Nach jeder Bestimmung wurde das gefällte "künstliche" Gold auf einem Porzellantiegel mit porösem Boden gesammelt, gewaschen, getrocknet und zum grössten Teil durch einen Tropfen Quecksilber aufgenommen, das zur Reinigung zweimal im Vacuum langsam destilliert worden war. Der Amalgamtropfen wurde dann in einem Quarzschiffchen im Luftstrom auf 300° erhitzt und das zurückbleibende Gold zu einem Regulus zusammengeschmolzen.

Drei Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

No.	"Künstliches" Gold Gramm	ccm $TiCl_3$	Gewöhnliches Gold Gramm	ccm $TiCl_3$	Atomgewicht (Au = 197,2)
1	0,09106	44,84	0,09123	44,88	197,01
2	0,08208	37,75	0,08226 0,08205	37,85 37,75	197,29 197,27
3	0,04909	33,44	0,04904 0,04890	33,43 33,34	197,34 197,37

Mittel: 197.26

Das Atomgewicht des von MIETHE und STAMMREICH aus Quecksilber gewonnenen Goldes stimmt demnach innerhalb der Fehlergrenze dieser Methode von 1 °/oo mit dem des gewöhnlichen Goldes überein. Für Au = 197,2 beträgt es:

$$197,26 \pm 0,2 .$$

Diskussion des Resultates.

Die Wahrscheinlichkeit, dass das von MIETHE und STAMMREICH erhaltene Gold nicht durch Transmutation entstanden ist, sondern vor den Umwandlungsversuchen in der Apparatur oder dem Quecksilber enthalten war, ist durch dies Resultat bedeutend vergrössert worden.

Von den Erklärungsversuchen der Entstehung des Goldes aus Quecksilber ist nur derjenige F.SODDYs[1] in Einklang mit dem Ergebnis der Atomgewichtsbestimmung zu bringen gewesen. SODDY nahm an, dass die Goldbildung unter Aufnahme eines Elektrons in den Quecksilberkern verläuft. Nach dem gefundenen Atomgewicht müsste nun vor allem ein Quecksilberisotop 197 diese Umwandlung erleiden. Nach älteren massenspektroskopischen Aufnahmen der Quecksilberisotopen 197 bis 200, 202 und 204 angenommen, das Massenspektrum der Isotopen 197 bis 200 war jedoch nur als kontinuierliches Band erhalten worden. Mit Hilfe eines neuen Apparates von doppelter Dispersion gelang ASTON[2] neuerdings die Auflösung dieses Bandes, und es ergab sich nunmehr das Vorhandensein von Hg 198, 199, 200, 201, 202 und 204, jedoch fehlte die Linie, die dem Isotopen 197 angehören müsste. Durch Aufnahme eines Elektrons in den Quecksilberkern kann also nur Gold vom Atomgewicht von mindestens 198 entstehen.

Heute erscheint es wohl nicht mehr angebracht, Theorien des Entstehungsmechanismus zu diskutieren. Durch eine grosse Reihe von Arbeiten, die in neuester Zeit über die Goldbildung aus Quecksilber in Nachprüfung der MIETHE'schen Versuche und über die Methoden der Quecksilberreinigung entstanden sind[3], wurde erwiesen, dass eine Umwandlung nicht

---

1) Nature 114 , 244 (1924).
2) I.W.ASTON, Nature 116, 208 (1925).
3) F.HABER u. J.JAENICKE, Z.anorg.Ch. 147, 156 (1925);

stattfindet, dass hingegen in sämtlichen Reagentien und Apparatenteilen, von Ausnahmefällen abgesehen, die Anwesenheit geringer Goldmengen nachzuweisen ist, und dass endlich bei der Reinigung des Quecksilbers durch Vakuumdestillation nach MIETHE und STAMMREICH nachweisbare Mengen von Gold im Destillat zu finden sind.

Das von MIETHE und STAMMREICH erhaltene Gold ist demnach sicher als nicht neu entstanden zu bezeichnen. Zweifelhaft war nur noch die Möglichkeit der Gewinnung der recht grossen Goldmenge, die zur Atomgewichtsbestimmung übersandt worden war; durch eine Mitteilung MIETHEs in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 10.Mai 1926 ist diese Frage endlich aufgeklärt worden[1]. MIETHE glaubte die Goldbildung in Quecksilberturbinenunterbrechern nachgewiesen zu haben und war so überzeugt, dass das so gefundene Gold nicht Verunreinigungen entstammte, dass er es für zulässig hielt, Gold zur Atomgewichtsbestimmung einzuschicken, das einem mit technischem Quecksilber beschickten Unterbrecher entstammte, der seit Jahren in Betrieb war. Offenbar war dieses Quecksilber besonders unrein.

Bei der fundamentalen Wichtigkeit der MIETHEschen Versuche wäre peinlichste Gewissenhaftigkeit und Eindeutigkeit aller Experimente und Angaben am Platze gewesen. Derartige unzulässige Probenahmen hingegen sind geeignet, das Vertrauen zu den Untersuchungen selbst von Anfang an ausserordentlich zu erschüttern.

F.HABER, J.JAENICKE u. F.MATTHIAS, Z.anorg.Ch.153, 153 (1926), B.59, 1641 (1926), Naturw.14, 405 (1926). E.H.RIESENFELD u.W.HAASE, Naturw.13,744(1925), B.59. 1625 (1926); E.TIEDE, A.SCHLEEDE u.F.GOLDSCHMIDT, B.59, 1629(1926), Naturw.13, 745(1925); DUHME u.LOTZ, B.59, 1619(1926), Naturw.II, 165(1926), Wissensch. Veröffentl.d.Siemenskonzerns, 5, 128(1926); SHELDON, ESTEY u.MAILY, Scientific American 1925, 291. PIUTTI u. BOGGIO-LERA, Giornale de chimica industriale 8, 59, Rend.R.Accad.Napoli (3) 31, 194, HARKINS, Metallbörse 16 1117 (1926).

LEBENSLAUF.

Ich wurde am 13. Mai 1904 zu Bremen als Sohn des Seminarlehrers Franz Rienäcker geboren. Nach dreijährigem Besuche der Vorschule besuchte ich von Ostern 1913 ab das Realgymnasium in Bremen, das ich Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Von Sommersemester 1922 ab studierte ich Chemie an der Universität München und legte im Mai 1924 mein Verbandsexamen und im Mai 1925 mein Doktorandum ab. Von November 1923 bis März 1925 war ich Hilfsassistent in der anorganischen Abteilung von Herrn Professor Dr. O.HÖNIGSCHMID.